William L. Leffler

SECOND EDITION

Petroleum Refining

FOR THE NONTECHNICAL PERSON

PennWellBooks
PennWell Publishing Company
Tulsa Oklahoma USA

СЕРИЯ
«ДЛЯ ПРОФЕССИОНАЛОВ И НЕСПЕЦИАЛИСТОВ»

Уильям Д. Леффлер

Переработка нефти

Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации для использования в учебном процессе со студентами высших учебных заведений, обучающимися по химико-технологическим специальностям

ЗАО «ОЛИМП-БИЗНЕС»

МОСКВА 2004

УДК 665.63
ББК 35.514
Л53

Перевод с английского *З. П. Свитанько*
Научный редактор перевода *проф. В. И. Келарев*
Ответственный редактор *Я. Л. Рудерман*

Леффлер Уильям Л.
Л53 Переработка нефти. — 2-е изд., пересмотренное / Пер с англ. — М.: ЗАО «Олимп—Бизнес», 2004. — 224 с: ил. — (Серия «Для профессионалов и неспециалистов»).
ISBN 5-901028-05-8

Книга профессора У. Л. Леффлера «Переработка нефти» представляет собой научно-популярное описание процессов переработки нефти на современном нефтеперерабатывающем заводе. В ней содержатся в концентрированном виде важнейшие сведения о функционировании такого завода в целом и его отдельных блоков и установок, а также о выпускаемых нефтепродуктах — автомобильном бензине, дизельном, реактивном, котельном топливе, коксе, битуме и др. Описаны процессы первичной переработки нефти, процессы, улучшающие качество продукции и максимально повышающие глубину переработки нефти.

Книга рассчитана на широкий круг читателей.

УДК 665.63
ББК 35.514

ISBN 5-901028-05-8 (рус.)
ISBN 0-87814-280-0 (англ.)

© PennWell Publishing Company, 1979, 1985
© ЗАО «Олимп—Бизнес», перевод на рус. яз., оформление и вступительная статья, 1999, 2001

Содержание

К ЧИТАТЕЛЮ **9**

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ **11**

I. ВВЕДЕНИЕ **13**

II. ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРОЙ НЕФТИ 15

Состав сырой нефти .... —

Кривые разгонки 16

Фракции 18

Фракционирование сырой нефти 19

Плотность 21

Содержание серы 23

Измерение объема сырой нефти 24

Упражнения 26

III. ПЕРЕГОНКА НЕФТИ 27

Простой перегонный куб .... —

Ректификационная колонна 29

Орошение и повторное испарение 33

Границы кипения фракций 35

Установление границ фракций 37

Упражнения 39

IV. ВАКУУМНАЯ ПЕРЕГОНКА 41

Явление крекинга .... —

Влияние пониженного давления 44

Вакуумная перегонка .... —

Упражнения 47

V. ХИМИЯ НЕФТИ 48

Атомы и молекулы .... —

Углеводороды 49

Нафтены 51

Олефиновые и ароматические углеводороды 52

Упражнения 55

VI. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ 56

Технологический процесс .... —

Реактор 58

Регенератор ... 59
Ректификационная колонна крекинга ... 60
Выходы продуктов крекинга ... 63
Параметры процесса ... 64
Упражнения ... 67

VII. ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩИЕ УСТАНОВКИ ... 68
Установка фракционирования насыщенного газа ... —
Назначение ... 73
Установка фракционирования крекинг-газа ... 75
Водород ... —
Складское оборудование ... 76
Упражнения ... 78

VIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ ... 80
Химическая реакция ... —
Технологический процесс ... 81
Выходы продуктов ... 83
Упражнения ... 86

IX. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ ... 88
Химические реакции ... —
Оборудование ... 92
Регенерация ... 93
Параметры процесса ... 94
Упражнения ... 96

X. УМЕНЬШЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОСТАТКА ... 98
Термический крекинг ... —
Коксование ... 100
Легкий крекинг (висбрекинг) ... 104
Упражнения ... 105

XI. ГИДРОКРЕКИНГ ... 107
Технологический процесс ... —
Оборудование и химические реакции ... 108
Упражнения ... **112**

XII. КОМПАУНДИРОВАНИЕ БЕНЗИНА ... 113
Давление насыщенных паров ... 115
Октановое число ... 119

Этилированный бензин ... 125
Спирты и кислородсодержащие добавки ... 128
Компаундирование бензина и его влияние на технологические операции ... 133
Упражнения ... 135

XIII. ДИСТИЛЛЯТНЫЕ ТОПЛИВА ... 137
Дизельный двигатель ... —
Дизельное топливо ... 138
Печное топливо ... 140

XIV. НЕФТЯНОЙ БИТУМ И ОСТАТОЧНОЕ ТОПЛИВО ... **143**
Нефтяной битум ... —
Прямогонный нефтяной битум ... **144**
Окисленный битум ... 146
Дистиллятный раствор битума ... —
Битумные эмульсии ... 147
Остаточные топлива ... 148
Получение остаточного топлива ... **149**

XV. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА, СЕРЫ И ГИДРООЧИСТКА ... 152
Гидроочистка ... —
Получение водорода ... 155
Получение серы ... 158
Упражнения ... **160**

XVI. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ... **161**
Изомеризация бутана ... —
Технологический процесс ... —
Изомеризация C_5/C_6 ... **162**

XVII. ИЗВЛЕЧЕНИЕ АРОМАТИКИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ... **165**
Применение ... —
Технологический процесс ... 166
Выделение бензола ... **168**

XVIII. ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛЕНА ... **170**
Взаимосвязь между операциями ... **171**

Технологический процесс ... 173
Упражнения ... 175

XIX. ПРОСТАЯ И СЛОЖНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ ... 176
Новый взгляд на сложность ... 181
Отраслевая модель ... 187
«Моментальный снимок» ... 188
Отраслевые тенденции ... 189

XX. СЫРАЯ НЕФТЬ, ГАЗОКОНДЕНСАТ И ГАЗОВЫЙ БЕНЗИН ... 191
Добыча нефти на промыслах ...
Установки газофракционирования ... 193
Транспортировка и использование ... 194

XXI. ЦЕННОСТЬ ТОПЛИВА - ЕГО ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ... 196
Теплосодержание ... —
Номограмма сравнительной ценности топлив ... 198

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ ... 200
ГЛАВА II ... -
ГЛАВА III ... -
ГЛАВА IV ... 202
ГЛАВА V ... -
ГЛАВА VI ... 204
ГЛАВА VII ... 206
ГЛАВА VIII ... 207
ГЛАВА IX ... 209
ГЛАВА X ... 212
ГЛАВА XI ... 213
ГЛАВА XII ... 214
ГЛАВА XV ... 216
ГЛАВА XVIII ... 218

Предметный указатель ... 220

К ЧИТАТЕЛЮ

Нефть является важнейшим источником энергии. Специалисты считают, что через 50 лет нефть вместе с углем будут обеспечивать около половины потребности планеты в энергии. В современном обществе миллионы людей так или иначе связаны с нефтяной отраслью — это геологи, энергетики, технический персонал нефтедобывающих и перерабатывающих предприятий, рабочие бензоколонок и заправочных станций, биржевые трейдеры, продавцы, транспортники и т.д. Многие люди, работающие в этой отрасли, только понаслышке знают о крекинге, висбрекинге, риформинге, алкилировании, компаундировании и других процессах, превращающих нефть в известные всем бензин, керосин, битум, и понятия не имеют, что за этим стоит.

В книге У. Л. Леффлера «Переработка нефти» простым и ясным языком рассказано о сырой нефти и ее перегонке, о каталитическом крекинге, алкилировании, риформинге — процессах переработки нефти на современном нефтеперерабатывающем заводе, о выпускаемых нефтепродуктах — бензине, керосине, коксе, битуме, дизельном, реактивном и котельном топливах; приведены сведения о работе различных заводских установок, а также подробно описаны различия между простой и сложной переработкой нефти. Автор шаг за шагом проводит читателя по всей технологической цепочке, формируя представление о современном нефтеперерабатывающем производстве; не отвлекаясь на детали и частности, дает возможность проследить, как преодолеваются технические сложности и решаются экономические проблемы.

«Переработка нефти» не имеет достойных аналогов и уже много лет является бестселлером в Северной Америке. Она выдержала два переиздания и многочисленные дополнительные тиражи.

Эта книга может служить пособием для менеджеров, экономистов, бизнесменов, транспортников и многих других специалистов, работающих в области нефтепере-

работки. Она будет интересна студентам, преподавателям и просто любознательным людям, которые хотят понять, как работает нефтеперерабатывающий завод.

Это лучшая книга для самообразования и чудесный справочник по переработке нефти. Прочитав ее, вы с удивлением обнаружите, что «эта нефтепереработка», которая казалась очень сложной и непонятной, на самом деле вполне доступна.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Недавно мне позвонила знакомая, только что назначенная генеральным менеджером одного из крупнейших нефтеперерабатывающих заводов на побережье Мексиканского залива в США, и спросила, где можно срочно достать экземпляр этой книги. Хотя она получила техническое образование (инженер-нефтепереработчик), она никогда раньше не работала ни на нефтеперерабатывающем заводе, ни в какой-либо другой отрасли, связанной с нефтью, и уже потеряла надежду быстро изучить необходимые основы.

Как же изменились времена! Когда я был принят в эту же нефтяную компанию 35 лет назад, работники проходили весь путь снизу доверху. Сначала я специализировался в области коммерции, но через несколько лет мне посчастливилось проработать 18 месяцев на крупном нефтеперерабатывающем заводе, принадлежащем компании, на Среднем Западе США. Для меня, человека ничего не смыслившего в технике, это было временем интенсивного образования в технической части дела. Вернувшись из командировки, я попытался поделиться своими новыми знаниями с коллегами, с которыми работал в отделе коммерции. Схемы, заметки и эпизоды, которые я при этом использовал, и послужили основой для книги «Переработка нефти».

С тех пор, после двух изданий, многочисленных дополнительных тиражей и десятков тысяч проданных экземпляров, я пришел к выводу, что круг читателей книги значительно шире, чем мне представлялось вначале. Книга была предназначена для людей, выполняющих разнообразные вспомогательные операции по отношению к нефтеперерабатывающему заводу, — биржевых маклеров, продавцов, финансистов, составителей планов, транспортников, поставщиков. Однако за эти годы я встречал экземпляры книги на рабочих столах и книжных полках У помощника госсекретаря США по энергетике и его сотрудников, профессора Массачусетского технологического института и управляющего нефтеперерабатываю-

щей компании. Со смешанным чувством я обнаружил, кто оказался лучшим покупателем данной книги. Одна из наиболее крупных и известных в мире консалтинговых компаний закупила огромное количество экземпляров, чтобы обучить свой персонал чему-либо в данной отрасли промышленности, в которой они при этом предлагали услуги. Пугающее открытие.

Книга задумана хотя бы для того, чтобы помочь вам на равных участвовать в разговоре инженеров, занятых в области нефтепереработки. Они говорят на своем собственном языке. По моему опыту, в это дело не так легко включиться, если только вы не научитесь спрашивать «Почему?» вместо «Что такое?». Я надеюсь, что книга выполнит эту задачу — она поможет вам в достаточной степени понимать их язык, чтобы задавать правильные вопросы.

Уильям Л. Леффлер, Лондон, 1998

I
ВВЕДЕНИЕ

Начало — самая важная часть работы
Платон «Республика»

Если Вы открыли эту книгу, Вам уже не требуется введение в ее предмет — Вы и так им занимаетесь. Вряд ли эту книгу станет читать кто-нибудь, кому это не нужно.

Книга устроена так, что может выполнить три различных задачи. Во-первых, ее можно использовать как справочник, так как в начале имеется подробное оглавление, а в конце — хороший указатель. Кроме того, ее можно рассматривать как учебник. Сочетание лекций, чтения книги и решения задач может оказаться очень эффективным. Но поскольку большинству людей недоступна такая роскошь, как послушать лектора, то эта книга рассчитана в основном на тех, кто будет учиться самостоятельно. Вследствие этого, довольно сухой материал разбавлен некоторой долей легкомыслия и, по возможности, приближен к практике.

Если Вы будете изучать материал самостоятельно, могут оказаться полезными следующие советы. Глава II, посвященная сырой нефти, является самой важной. В главе III, рассказывающей о перегонке нефти, приводится много технических подробностей, которые не так существенны, поэтому не стоит их пугаться. Главы по вакуумной перегонке (глава IV), каталитическому крекингу, алкилированию, риформингу, переработке нефтяных остатков и гидрокрекингу имеют принципиальное значение. Изучение технических приспособлений, которые используются на нефтеперерабатывающем заводе (глава VII), не так уж важно.

Глава, касающаяся компаундирования бензина, может оказаться наиболее интересной и полезной, потому что в ней обсуждается нечто хорошо знакомое, но тем не менее

загадочное: двигатель автомобиля. И, наконец, очень важной может оказаться глава XIX, появившаяся только в последнем издании и посвященная различиям между простой и сложной переработкой нефти. Эта глава объединяет все предыдущие, так как эти различия определяются именно процессами, описанными в главах III—XVII.

Главы XIII—XVIII, XX и XXI — что-то вроде *lagniappe* (это слово означает небольшой подарок, который торговец преподносит клиенту во время продажи). Информация, приведенная в этих главах, полезна, но не жизненно важна. Короче говоря, Вашего внимания должно хватить хотя бы на первые двенадцать глав.

И последнее замечание: когда Вы прочтете книгу, у Вас должно появиться не меньше вопросов, чем их было до чтения... возможно, вопросов будет даже больше. Это замечание — попытка авторов стимулировать активность читателей, а не оправдаться. Лучше всего найдите грамотного нефтепереработчика, которому можно будет задавать вопросы, возникающие по мере изучения книги.

II
ХАРАКТЕРИСТИКИ СЫРОЙ НЕФТИ

Позволь им описать неописуемое.
Дж Г. Байрон «Паломничество Чайлд-Гарольда»

Что такое сырая нефть? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно прежде всего сказать, чем она *не* является. Нефть — не индивидуальное химическое соединение, а смесь соединений. Наиболее интересное свойство, характеризующее поведение нефти, проявляется при нагревании. Если нагреть нефть до температуры кипения и выдерживать ее в этом состоянии, она полностью не испарится.

Для сравнения рассмотрим воду. Нагреем сосуд с водой до 100°С (212°F) и сохраним подогрев. Что произойдет? Вода начнет кипеть и постепенно испаряться, и в конце концов, если продолжать нагревание — она вся выкипит.

Если бы в сосуде с водой был термометр, Вы бы обнаружили, что перед испарением последней порции воды температура все еще остается на уровне 100°С. Так получилось, потому что химическое соединение H_2O кипит именно при этой температуре. При атмосферном давлении температура кипения воды — 100°С, не больше и не меньше.

Состав сырой нефти

Вернемся к нефти. В отличие от воды, это не одно химическое соединение, а смесь нескольких тысяч разных соединений. Некоторые из них очень простые, например, CH_4 (метан); а некоторые — сложные, как, например, $C_{85}H_{60}$. Формулы CH_4 и $C_{85}H_{60}$ — это шифры (брутто-

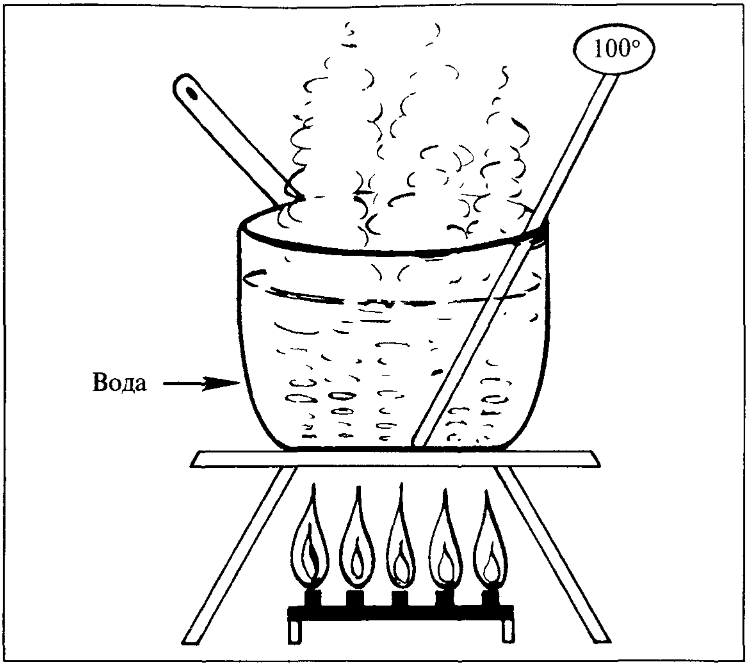


Рис. 2.1. Температура кипения воды 100°C (212°F).

формулы) определенных химических соединений, понятные для химика. Более подробно мы обсудим этот вопрос позднее (чтобы не увязнуть раньше времени). Большинство веществ, входящих в состав нефти, — это определенные комбинации атомов углерода и водорода, которые называются углеводородами. Важно, что *каждое* из этих соединений характеризуется своей собственной температурой кипения, и в этом заключается самое полезное и наиболее широко используемое в нефтеперерабатывающей промышленности физическое свойство нефти.

Кривые разгонки

Чтобы все стало понятно, возьмем тот же сосуд и заполним его сырой нефтью средней плотности. Затем

поднесем к нему горелку и начнем нагревать нефть. Когда температура достигнет 65°C (150°F), сырая нефть закипит. Теперь мы продолжим нагревание, так чтобы температура оставалась на этом уровне. Через некоторое время мы заметим, что нефть перестала кипеть.

Следующий шаг состоит в том, чтобы прибавить пламя горелки и нагреть нашу нефть приблизительно до 230°C (450°F). Она снова начнет кипеть, а через некоторое время опять перестанет.

Такие шаги можно повторять снова и снова, и все меньше нефти будет оставаться в сосуде. Возможно, Вы уже поняли, что происходит. На первой стадии испарились соединения с температурами кипения ниже 65°C (150°F); те, что кипят в интервале от 65 до 230°C (450°F), испарились на второй стадии, и так далее.

Таким образом мы получили так называемую *кривую разгонки* нефти. Это график, на одной оси которого откладывается температура, а на другой — общий объемный процент выкипевшей нефти. Каждый вид сырой нефти характеризуется своей собственной уникальной кри-

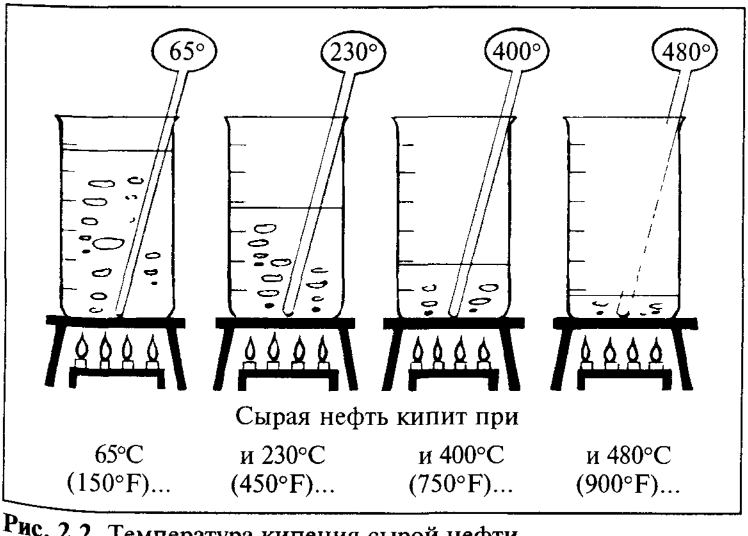


Рис. 2.2. Температура кипения сырой нефти.

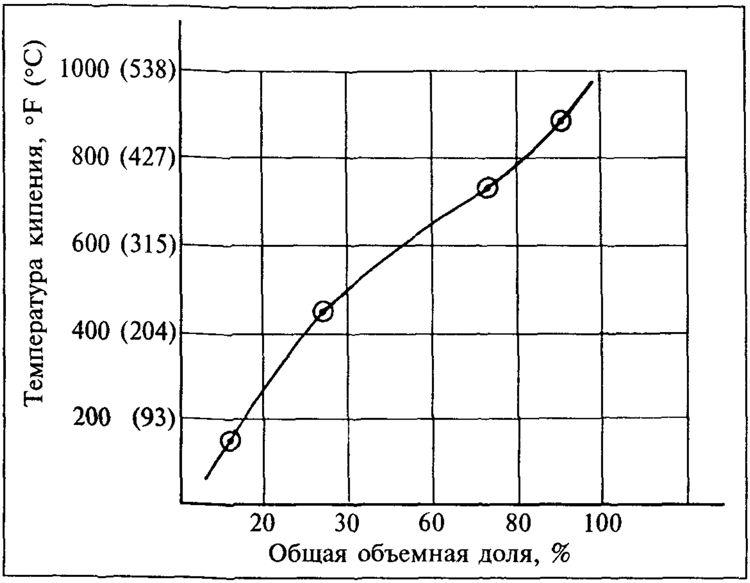


Рис. 2.3. Кривая разгонки сырой нефти.

вой разгонки, которая помогает определить, какие химические соединения содержит данная нефть. Как правило, чем больше атомов углерода в соединении, тем выше его температура кипения, как показывает следующий пример:

Соединение	Брутто-формула	Температура кипения, °C	Плотность lbs/gal* (г/см³)
пропан	C_3H_8	−42,0	4,2 (0,50)
бутан	C_4H_{10}	−0,5	4,9 (0,59)
декан	$C_{10}H_{22}$	174,0	6,1 (0,73)

* lbs/gal = фунт/галлон (0,1198 г/см³).

Фракции

Для дальнейшего обсуждения характеристик сырой нефти будет полезно собрать определенные соединения в

группы, называемые фракциями. Фракция (или погон) объединяет все соединения, которые кипят между какими-либо двумя температурами, а эти температуры называют границами кипения фракции или пределами выкипания.

Обычно сырая нефть содержит следующие фракции

Температуры кипения	Фракции
менее 32°С (90°F)	углеводородные газы (бутан и более легкие газы)
32—105°С (90—220°F)	бензин (газолин)
105—160°С (220—315°F)	нафта (тяжелый бензин, бензино-лигроиновая фракция, лигроин)
160—230°С (315—450°F)	керосин
230—430°С (450—800°F)	газойль
выше 430°С (800°F)	остаток (мазут)

В других главах много внимания будет уделено характеристикам отдельных фракций, но кое-что понятно уже из названий.

Важно отметить, что различные нефти сильно различаются по составу. В легких нефтях обычно больше бензина, нафты и керосина, а в тяжелых — газойля и мазута. Возможно, Вы уже пришли к выводу, что вес и температура кипения соединения взаимосвязаны. Это и в самом деле так. В целом, чем тяжелей соединение, тем выше его температура кипения. И наоборот, чем выше границы кипения фракции, тем тяжелее фракция.

Фракционирование сырой нефти

Чтобы собрать воедино все сказанное выше по поводу кривых разгонки, будет полезно проделать некоторые арифметические действия. Возьмем кривые для двух сырых нефтей, показанные на рисунке 2.5, и определим на основании стадий разгонки, в какой из этих нефтей выше содержание керосиновой фракции (больший керосиновый погон). Керосин кипит в интервале 160—230°С (315—450°F).

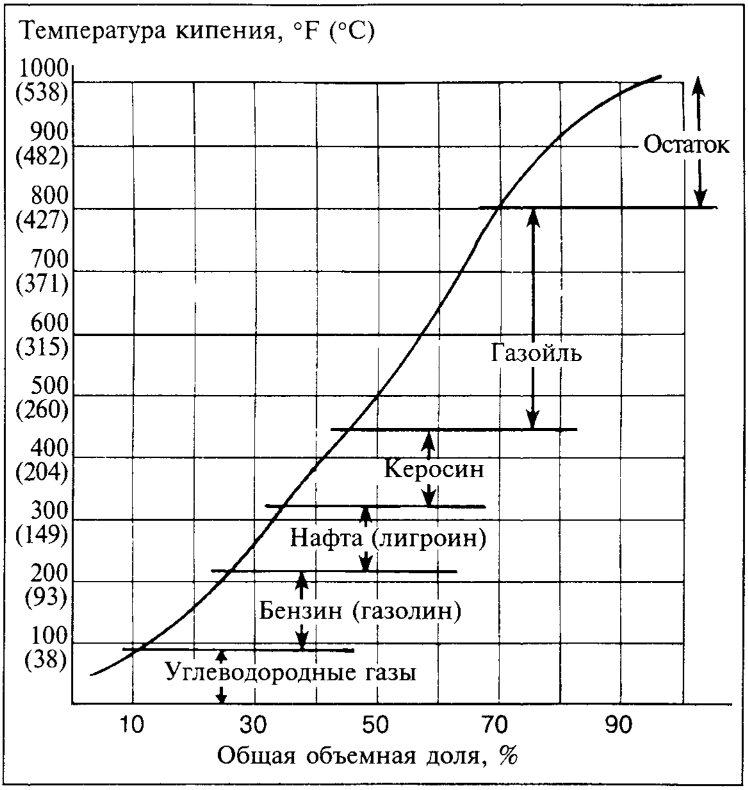


Рис. 2.4. Кривая разгонки сырой нефти и полученные фракции.

Используя рисунок 2.5, проделаем следующие операции:

1. Для более тяжелой нефти начнем от точки 160°С (315°F) на оси ординат и будем двигаться вправо до пересечения с кривой разгонки. Точку пересечения обозначим точка А. Точка А соответствует 26% на оси абсцисс.
2. Теперь начнем от 230°С (450°F) и будем двигаться вправо до пересечения с той же самой кривой, получив таким образом точку В. Она отвечает 42% на оси абсцисс.

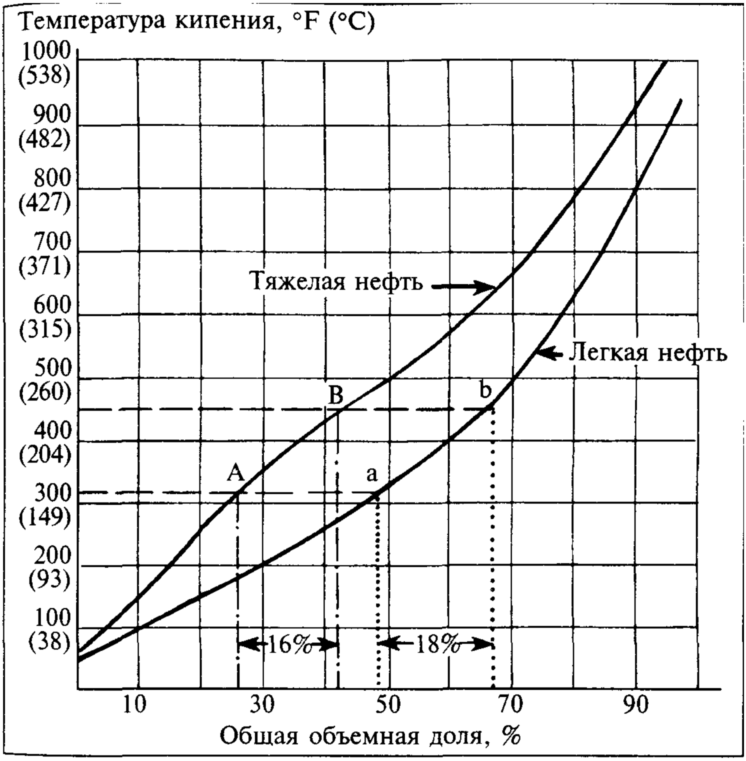


Рис. 2.5. Керосиновая фракция в двух типах сырой нефти.

3. Рассчитаем изменение объемной доли от исходной до конечной точки кипения керосина, что составляет 42 - 26 = 16%. Таким образом, более тяжелая нефть содержит 16% керосина.
4. А теперь те же самые операции проделаем для легкой нефти и найдем 66,5 — 48,5 = 18%.

Значит, легкая нефть содержит больше керосина, чем тяжелая.

Плотность

Плотность характеризует массу соединения. Химики постоянно используют величину, называемую *относи-*

тельной плотностью, которая является отношением масс неизвестного вещества и хорошо известного, например воды.

Относительная плотность вещества — это масса некоторого объема этого вещества, деленная на массу того же объема воды.

$$\text{Относительная плотность} = \frac{\text{масса соединения}}{\text{масса воды}}$$

Похоже, химический подход показался технологам слишком примитивным. Действительно, в нефтеперерабатывающей промышленности наиболее широко используется такая хитрая величина, как *API* (плотность, выраженная в единицах Американского института нефти). По какой-то давно забытой причине, плотность *API,* которая измеряется в градусах, находят по следующей формуле:

$$°API = \frac{141{,}5}{\text{относительная плотность}} - 131{,}5$$

Если эти формулы повертеть так и сяк, то обнаружатся некоторые факты и зависимости, на которые можно мысленно опереться, обдумывая введенные понятия.

1. Для воды относительная плотность равна 1, а *API* = 10°.
2. Чем больше величина плотности в °*API*, тем легче соединение.
3. Для относительной плотности все наоборот.

Ниже приведены примеры типичных величин плотности:

	Относительная плотность	Плотность *API*
Тяжелая нефть	0,95	18°
Легкая нефть	0,84	36°
Бензин	0,74	60°
Нефтяной битум	0,99	11°

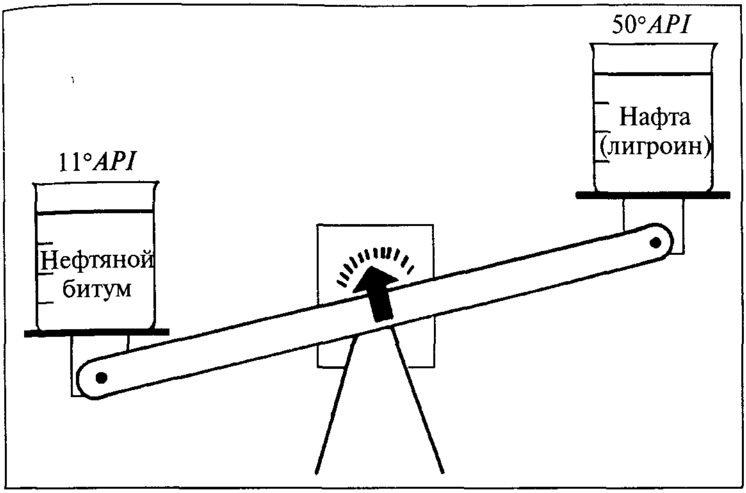


Рис. 2.6. Чем меньше плотность *API*, тем тяжелее жидкость.

Содержание серы

Теперь уместно обсудить еще один параметр, по которому могут различаться сырые нефти, а именно содержание серы. Природа наделила сырую нефть таким неудобным свойством, как переменное количество серы в зависимости от типа нефти. Еще более усложняет ситуацию то обстоятельство, что сера содержится не в виде элементной серы, а в виде соединений. Это означает, что она химически связана с молекулой какого-нибудь углеводорода, так что соединения такого типа не так легко отделить от соединений, состоящих только из углерода и водорода.

Когда обсуждают сырые нефти с различным содержанием серы, их обычно подразделяют на «сладкие» (sweet) и «кислые» (sour).* Эта классификация, которая на первый взгляд кажется необычной и несколько восточной, на самом деле имеет гораздо большее отношение к вкусу,

* Так их называют в США, а в Европе и России нефти делятся на *малосернистые, сернистые* и *высокосернистые.*

чем Вы могли бы подумать. Давным-давно, когда добыча нефти в Пенсильвании только начиналась, нефть использовалась в качестве лампового масла для освещения помещений вместо китового жира. Если керосиновая фракция содержала слишком много серы, то ее сгорание сопровождалось отвратительным запахом. На нефтяных месторождениях Пенсильвании керосин пробовали на вкус, чтобы узнать, пригоден ли он для отправки на рынки Нью-Йорка и Филадельфии. Если керосин оказывался сладким, его признавали годным, а если кислым — то считался негодным.

По принятой в настоящее время классификации «сладкие» (малосернистые) нефти содержат не более 0,5 мас.% серы, а кислые (сернистые) — не менее 2,5 мас.%. Нефти с промежуточным содержанием серы иногда называют «среднесладкими» или «среднекислыми», но граница между этими категориями четко не обозначена. Что для одного сладко, для другого может быть кисло — а на вкус нефть больше не пробуют.

Измерение объема сырой нефти

Разработка нефтяных месторождений в Пенсильвании положила начало еще одной договоренности. На первых порах нефть доставляли на рынок в вагонах или на железнодорожных платформах в 50-галлонных винных бочках (1 галлон США равен 3,785 л). Чтобы учесть потери во время транспортировки, в пункте назначения оплачивалось только 42 галлона. Оплата и теперь производится из того же расчета. Производители вскоре догадались столько нефти и отправлять.

В настоящее время для измерения количества нефти сложилось два стандарта. В США, где транспортировка сначала осуществлялась по железной дороге в бочках или в цистернах, а впоследствии — по нефтепроводу, проще всего было измерять нефть по объему. В других странах, преимущественно в Европе, нефть в основном транспортировали по морю. В этом случае более удобно определять

вес (водоизмещение). В результате, в США коммерческие операции с нефтью производятся в баррелях (1 нефтяной баррель равен 159 л), а в Европе чаще в тоннах.

Резюме: На рисунке 2.7 показаны кривые разгонки для пяти различных сырых нефтей, три из которых добываются в США, а две — в других странах. Некоторые из них содержат больше легких фракций, а другие — больше тяжелых. Цены на эти нефти также различны, поэтому их переработка не одинаково выгодна, особенно если учитывать необходимое для этого оборудование.

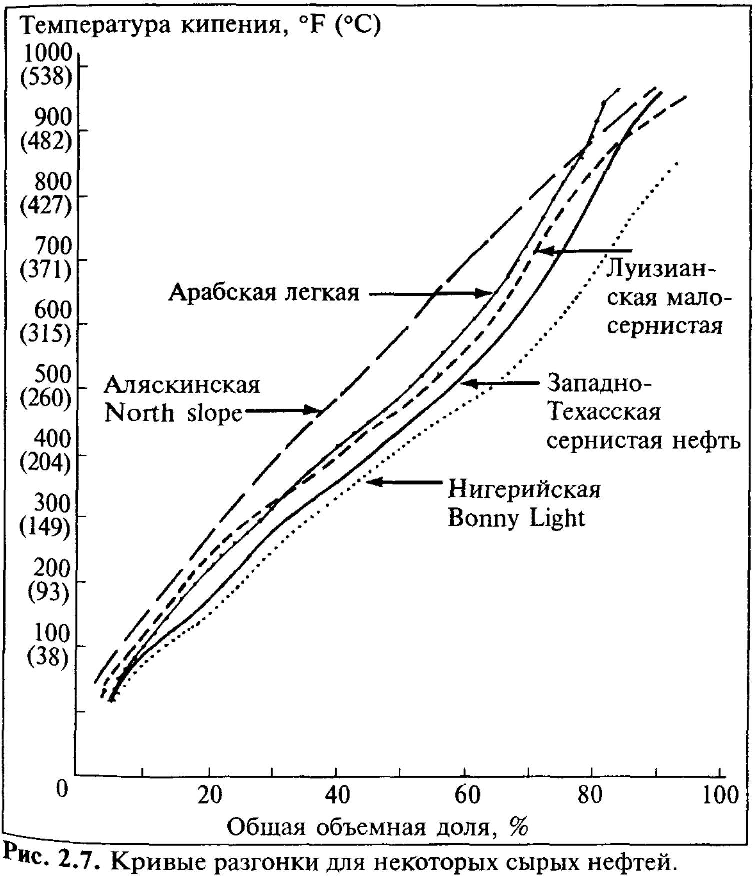


Рис. 2.7. Кривые разгонки для некоторых сырых нефтей.

УПРАЖНЕНИЯ

1. (а) Начертите кривые разгонки для следующих сырых нефтей.

	Объемные %	
	Оклахомская малосернистая	Калифорнийская тяжелая
менее 45°C (113°F)	5,1	–
45–105°C (113–220°F)	9,2	–
105–125°C (220–260°F)	4,0	–
125–155°C (260–315°F)	5,7	4,2
155–200°C (315–390°F)	9,3	5,1
200–230°C (390–450°F)	5,4	4,8
230–260°C (450–500°F)	5,8	8,5
260–290°C (500–550°F)	4,7	7,9
290–345°C (550–650°F)	10,8	8,0
345–400°C (650–750°F)	8,6	14,8
400–480°F (750–900°C)	13,5	15,1
480–540°C (900–1000°F)	5,9	13,4
более 540°C (1000°F)	12,0	18,1

(б) Сколько нафты (105—155°C или 220-315°F) содержится в каждой из этих нефтей?

2. Представьте себе, что у Вас есть две колбы, содержащие равные объемы нефтяного битума *(API* 11°) и нафты *(API 50°)*. Определите плотность *API* продукта, который получится при их смешивании. Имейте в виду, что ответ не 30,5°*API*.

III
ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

Зачем нам вставать, если рассвело?
Джон Донн «Рассвет»

Случайный человек, который пройдет мимо нефтеперерабатывающего завода и увидит множество высоких колонн, наверное решит, что это колонны крекинга. Это распространенная ошибка. Большинство этих высоких колонн является в действительности ректификационными колоннами того или иного типа. Колонны крекинга, которые обычно короче и приземистее, будут рассмотрены в одной из следующих глав.

Перегонка нефти является замечательным изобретением технологов-нефтяников, основанным на важной характеристике нефти, описанной в предыдущей главе, а именно, на кривой разгонки. Механизм, который при этом используется, не очень сложен и поэтому не особенно интересен. Однако для полноты изложения мы рассмотрим здесь и эти элементарные веши.

Простой перегонный куб

Для начала полезно провести аналогию. Самогонщик из Кентукки использует простой перегонный куб, чтобы отделить светлый продукт от негодного остатка (см. рис. 3.1). После ферментации кислого сусла, то есть когда прошла медленная биохимическая реакция с образованием спирта, смесь нагревают до начала кипения спирта. Светлый продукт испаряется. В виде пара он оказывается легче жидкости. Поэтому он перемещается вверх, отделяется от жидкости и попадает в холодильник, где охлаждается и снова превращается в жидкость (конденсируется). То, что остаётся в кубе, выбрасывают, а то,

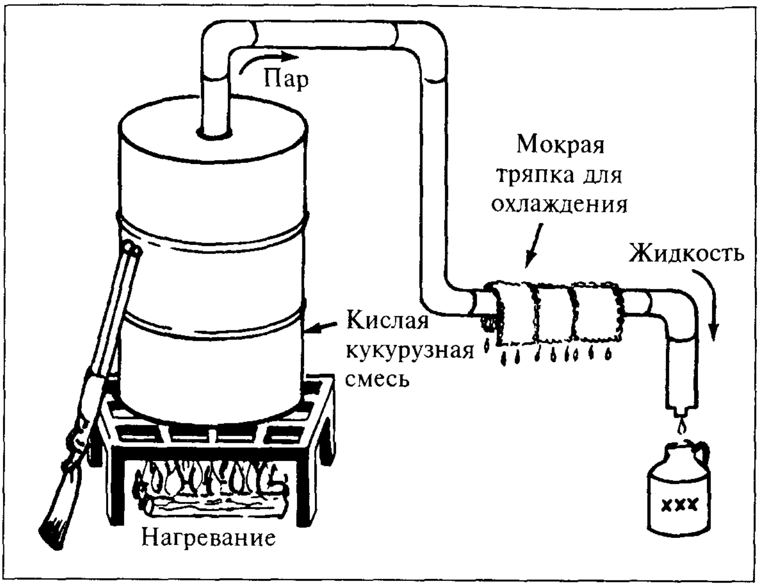


Рис. 3.1. Самогонный куб.

что ушло вверх, разливают в бутылки. Описанный процесс является простой перегонкой.

Если бы самогонщик захотел продать продукт качеством выше среднего, он мог бы пропустить полученную жидкость через второй перегонный куб *периодического действия,* работающий аналогично первому. Во втором кубе более легкая часть жидкости отделилась бы от некоторого количества неспиртовых примесей, которые в первом кубе были увлечены вверх вместе с более легким погоном. Это произошло из-за того, что самогонщик не мог точно выдержать температуру кипения кислого сусла. Впрочем, возможно, он специально поднял температуру в первом кубе немного выше, чем нужно, чтобы получить как можно больше продукта.

Такой двухступенчатый процесс можно превратить в непрерывный, как это показано на рисунке 3.2. В самом деле, раньше многие промышленные установки для перегонки выглядели именно так.

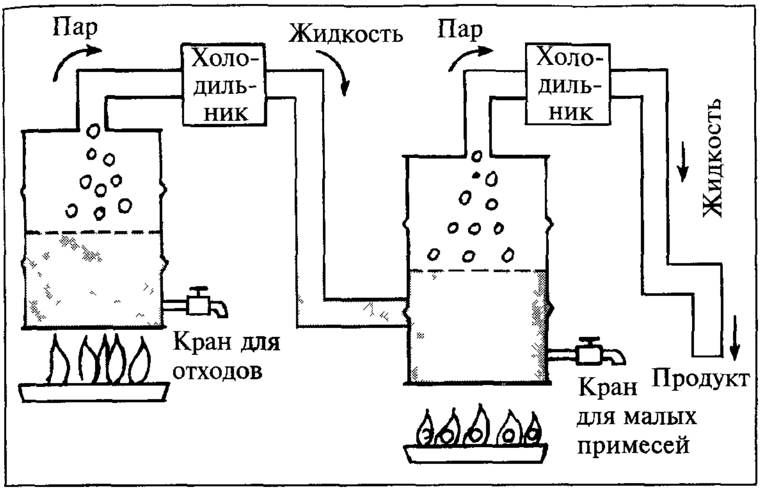


Рис. 3.2. Двухступенчатый куб периодического действия.

Ректификационная колонна

Ясно, что периодическая перегонка, описанная выше, не годится для переработки 100—200 тыс. баррелей (~16—32 тыс. м^3) сырой нефти в день, тем более что нужно разделить нефть на 5—6 компонентов. Ректификационная колонна позволяет проводить эту операцию постоянно, затрачивая гораздо меньше труда, оборудования и энергии в виде топлива и тепла.

Процесс, происходящий в ректификационной колонне, схематично показан на рисунке 3.3. Внутрь поступает сырая нефть, а наружу выходят углеводородные газы (бутан и более лёгкие газы), бензин, нафта (лигроин), керосин, лёгкий газойль, тяжелый газойль и кубовый остаток.

Чтобы понять, как все происходит внутри колонны, требуется рассмотреть некоторые тонкости. Первый элемент, который необходим для работы колонны — это *сырьевой насос,* перекачивающий сырую нефть из складского резервуара в систему (см. рис. 3.4). Сначала нефть проходит через печь, в которой нагревается до темпера-

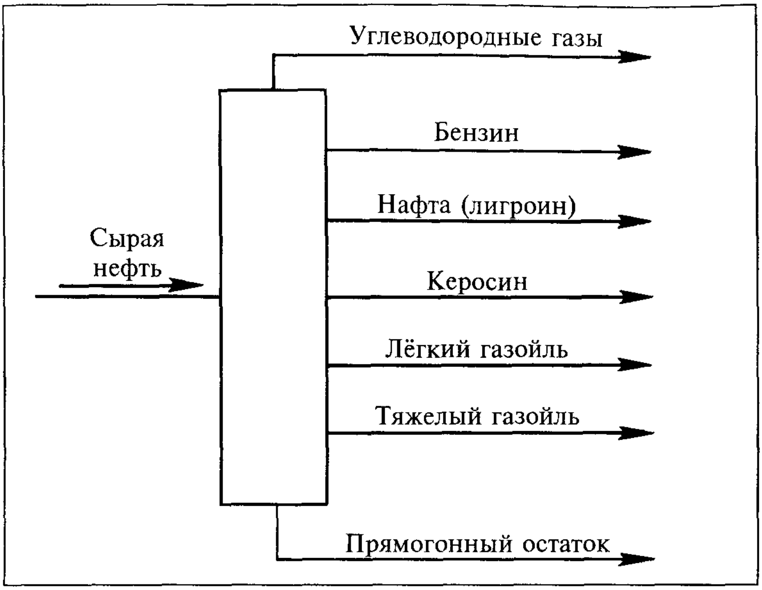
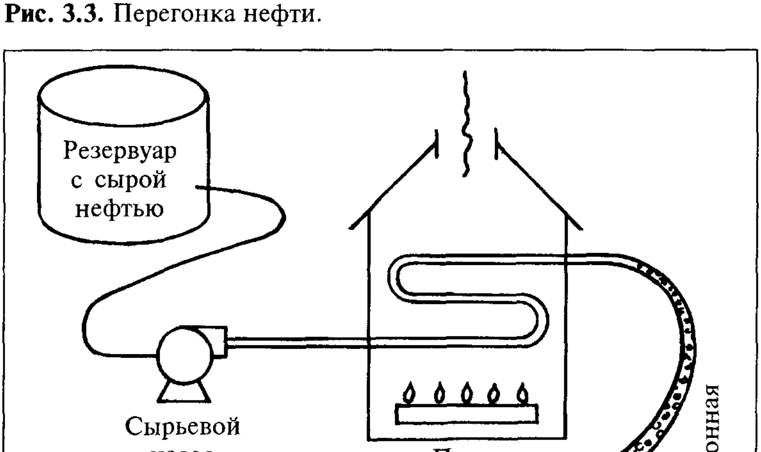


Рис. 3.3. Перегонка нефти.



туры порядка 385°C (750°F). Из предыдущей главы Вы знаете, что при этой температуре, как правило, испаряется больше половины нефти.

Полученная таким образом смесь жидкости и паров подаётся снизу в ректификационную колонну.

Внутри ректификационной колонны находится набор *тарелок,* в которых проделаны отверстия. Благодаря этим отверстиям нефть может подниматься вверх. Когда смесь пара и жидкости поднимается по колонне, то более плотная и тяжёлая часть отделяется и опускается на дно, а лёгкие пары поднимаются вверх, проходя через тарелки (рис. 3.5).

Отверстия в тарелках снабжены приспособлениями, называемыми *барботажными колпачками* (рис. 3.6). Они нужны для того, чтобы пары, поднимающиеся через тарелки, барботировали через слой жидкости толщиной около 10 см, находящийся на тарелке. Это пробулькивание газа через слой жидкости и составляет суть ректификации: горячие пары (при температуре не ниже 400°C

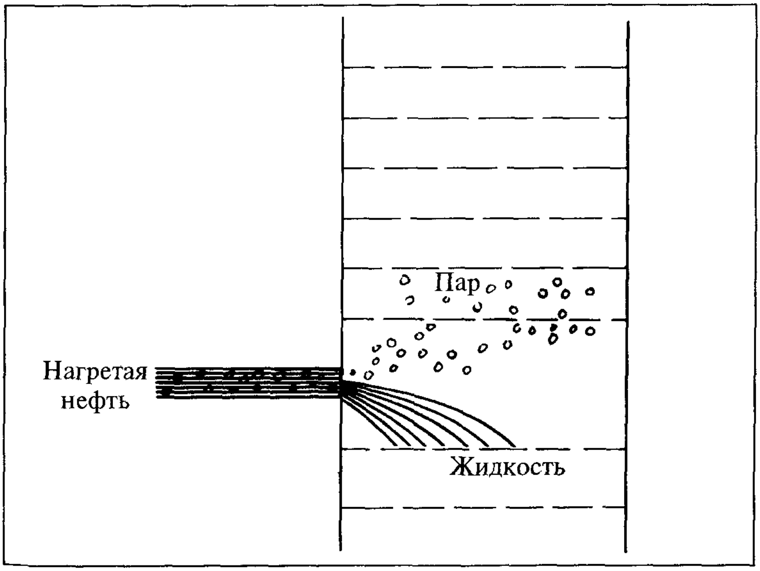


Рис. 3.5. Поступление нефти в ректификационную колонну.

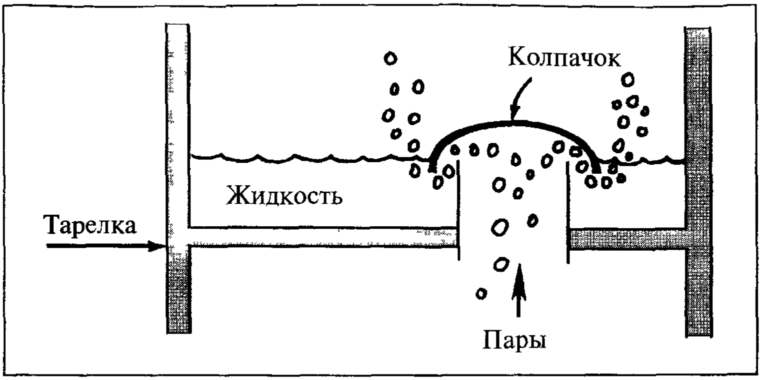


Рис. 3.6. Барботажные колпачки на тарелке ректификационной колонны

(750°F) проходят через жидкость. При этом тепло передается от паров к жидкости. Соответственно пузырьки пара несколько охлаждаются и часть углеводородов из них переходит в жидкое состояние. По мере переноса тепла от паров к жидкости, температура паров снижается. Так как температура жидкости ниже, некоторые соединения в парах конденсируются (сжижаются).

После того как пары прошли через слой жидкости и потеряли часть более тяжелых углеводородов, они поднимаются к следующей тарелке, где повторяется тот же процесс.

Тем временем количество жидкости на каждой тарелке растет за счет углеводородов, конденсирующихся из паров. Поэтому в колонне устанавливают приспособление, которое называется *сливной стакан* и позволяет избытку жидкости перетекать вниз на следующую тарелку. Число тарелок должно быть таким, чтобы общее количество продуктов, выходящих из ректификационной колонны, было равным количеству сырой нефти, поступающей внутрь. В действительности, некоторые молекулы несколько раз путешествуют туда и обратно — в виде пара поднимаются на несколько тарелок вверх, затем конденсируются и стекают уже как жидкость на несколько тарелок вниз через сливные стаканы Именно эта про-

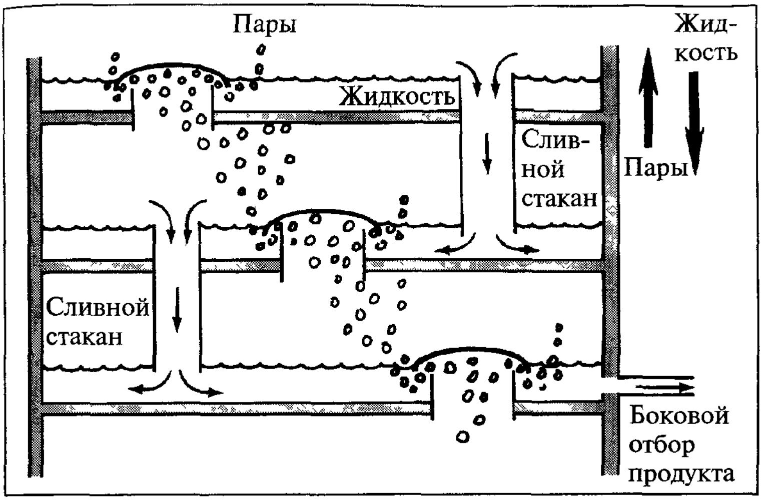


Рис. 3.7. Сливные стаканы и боковые выходы.

мывка пара жидкостью за счет противотока и обеспечивает четкое разделение фракций. За один проход это было бы невозможно.

На различных уровнях колонны имеются *боковые отводы* (рис. 3.7) для отбора фракций — более легкие продукты отбираются в верхней части колонны, а тяжелая жидкость выходит внизу.

Орошение и повторное испарение

Несколько дополнительных операций, происходящих вне ректификационной колонны, способствуют более успешному проведению процесса перегонки. Чтобы тяжелые продукты случайно не попали в верхнюю часть колонны вместе с легкими фракциями, пары периодически направляют в холодильник. Вещества, которые конденсируются в холодильнике, снова поступают на одну из расположенных ниже тарелок. Это своего рода *орошение* ректификационной колонны (рис. 3.8).

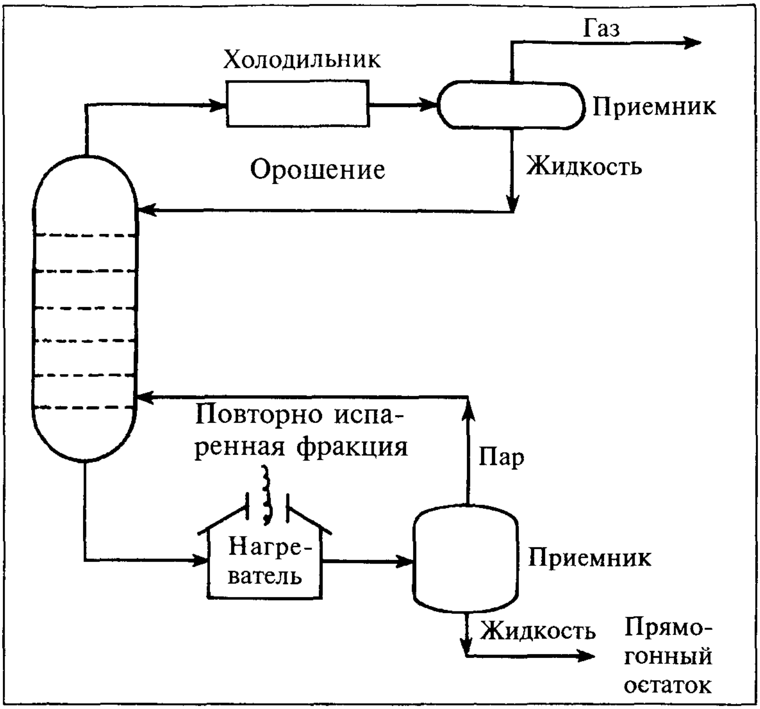


Рис. 3.8. Орошение и повторное испарение.

И наоборот, некоторое количество легких углеводородов может быть увлечено током жидкости в нижнюю часть колонны вместе с тяжелыми продуктами. Чтобы избежать этого, жидкость, выходящую через боковой отвод, снова пропускают через нагреватель. В результате остатки легких углеводородов отделяются и повторно поступают в ректификационную колонну в виде пара. Этот процесс называется *повторным испарением.* Преимущество такой схемы заключается в том, что только небольшая часть общего потока сырой нефти должна повторно перерабатываться для дополнительного возвращения продукта. Не нужно снова нагревать всю нефть, что позволяет сэкономить энергию и деньги.

Орошение и повторное испарение могут с тем же успехом использоваться и в средней части колонны, что

также способствует эффективному разделению. Повторно испаренная фракция, которая поступает в колонну, вносит туда дополнительное тепло, что помогает легким молекулам отправиться в верхнюю часть колонны. Точно так же орошение предоставляет тяжелым молекулам, которые случайно оказались выше, чем им положено, последний шанс сконденсироваться в жидкость.

Состав некоторых сырых нефтей может быть таким, что на части тарелок в колонне не окажется достаточного количества парожидкостной смеси. В этих случаях орошение и повторное испарение позволяют регулировать потоки так, чтобы процесс ректификации (разделения) мог продолжаться.

Границы кипения фракций

. При анализе процесса перегонки нефти принципиально важной характеристикой являются *границы кипения фракций*. Так называют температуры, при которых продукты перегонки отделяются друг от друга. В частности, температура, при которой продукт (фракция, погон) начинает кипеть, называется *точкой начала кипения* (ТНК). Температура, при которой 100% данной фракции испарилось, называется *точкой выкипания* (ТВ) этой фракции. Таким образом, каждая фракция имеет две границы — ТНК и ТВ.

Если мы снова обратимся к диаграмме, изображенной на рисунке 3.3, то легко увидим, что температура выкипания нафты (лигроина) является точкой начала кипения для керосиновой фракции. То есть ТНК и ТВ двух соседних фракций совпадают, по крайней мере, номинально.

Однако ТНК и ТВ могут и не совпадать — это зависит от того, насколько хорошее разделение обеспечивает процесс ректификации. Возможно, рассматривая всю эту систему тарелок и барботажных колпачков, Вы задавали себе вопрос, насколько же хорош результат. Естественно, процесс перегонки неидеален и приводит к появлению, извините за выражение, так называемых *хвостов*.

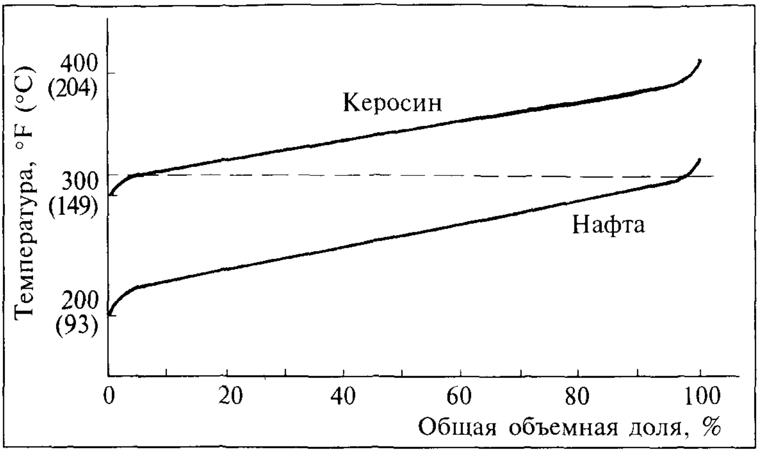


Рис. 3.9. Перекрывающиеся кривые разгонки.

Предположим, что мы анализируем нафту (лигроин) и керосин в лаборатории и для каждой из этих фракций получили кривые разгонки — такие, как изображены на рисунке 3.9. Рассмотрите их внимательно, и Вы заметите, что температура выкипания нафты около 160°С (325°F), а точка начала кипения керосина около 150°С (305°F).

Рисунок 3.10 более наглядно иллюстрирует, что такое хвосты. На этом рисунке изображена зависимость температуры, но на этот раз не от общей объемной доли испарившейся нефти, а от объемной доли нефти, испарившейся именно при этой температуре (для тех, кто знаком с математическим анализом, можно сказать, что это первая производная функции, обратной изображенной на рисунке 3.9).

Хвосты почти всегда появляются при перегонке. Это настолько обычное явление, что считается само собой разумеющимся. Однако чтобы не усложнять себе жизнь, пришли к компромиссу. В качестве границ фракций при перегонке берут так называемые *эффективные границы кипения,* то есть температуры, при которых фракции условно считаются разделенными. В дальнейшем, при употреблении термина границы кипения, мы будем иметь в виду *эффективные границы.*

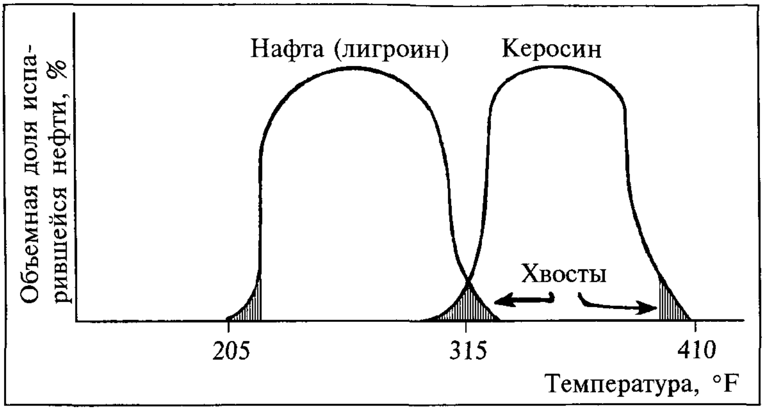


Рис. 3.10. Хвосты фракций на кривой разгонки.

Установление границ фракций

Когда мы рассматривали границы фракций в предыдущей главе, а также обсуждали их выше, могло сложиться впечатление, что эти величины для каждой фракции точно установлены. На самом же деле в применении к конкретной ректификационной колонне эти границы можно несколько смещать. Например, смещение границы между нафтой (лигроином) и керосином может иметь следующие последствия. Предположим, что температурная граница сместилась со 157 (315) до 162°С (325°F). Во-первых, при этом изменятся *объемы* продуктов ректификации, выходящих из колонны — получится больше нафты и меньше керосина. Дело в том, что фракция, кипящая между 157 и 162°С, теперь будет выходить через отверстие для нафты, а не для керосина.

При этом *плотность* и нафты (лигроина), и керосина увеличится. Как же так может быть? Погон, который теперь переместился во фракцию нафты (лигроина), тяжелее, чем нафта в среднем. Одновременно он легче, чем в среднем керосин. Вот так обе фракции и стали тяжелее!

Некоторые другие свойства также изменятся, но плотность — единственная характеристика, которую мы до

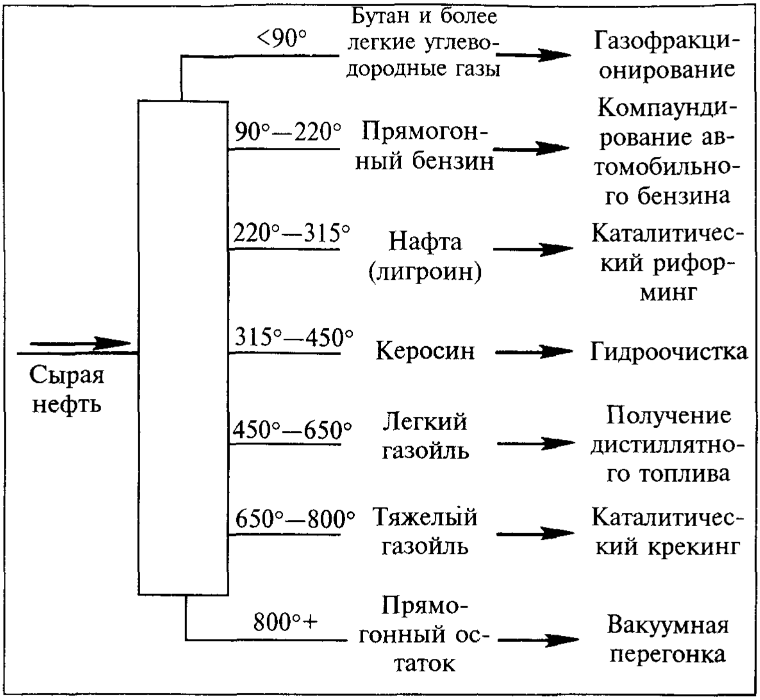


Рис. 3.11. Перегонка нефти и назначение продуктов.

сих пор рассмотрели. При обсуждении дальнейшей судьбы продуктов перегонки в последующих главах мы упомянем другие возможные последствия изменения границ кипения фракций.

Если Вы сейчас узнаете, куда отправляются продукты, полученные при перегонке, Вам будет легче понять суть последующих глав. Легкие фракции, выходящие в верхней части колонны (верхний погон), поступают на установку газофракционирования. Прямогонный бензин отправляется на компаундирование для получения автомобильного бензина. Нафта (лигроин) подается на установку риформинга, керосин поступает на установку гидроочистки, легкий газойль направляется на смешение для получения дистиллятного (дизельного) топлива, тяжелый газойль служит сырьем для каталитического крекинга, и, наконец, прямогонный остаток подается на вакуумную перегонку.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Заполните пропуски, выбрав слова из следующего списка:

хвосты	сливной стакан
ТНК	ТВ
печь	прямогонный бензин
сырая нефть	фракционирование
периодический	непрерывный
увеличивается	уменьшается
верхний погон	холодильник
барботажный колпачок	

а. Когда самогон выходит из верхней части перегонного куба, его нужно пропустить через___________, прежде чем разливать в бутылки.

б.________________режим не очень эффективен в современной нефтепереработке. В настоящее время ректификация сырой нефти осуществляется только в _______________режиме.

в. Приспособление, увеличивающее эффективность перемешивания в ректификационной колонне, называется

г. Отверстия в тарелках ректификационной колонны снабжены________________либо________________.

д. Хвосты возникают, потому что__________,_______одной фракции перекрывается с______________________другой фракции.

е. По мере продвижения паров вверх по колонне, их температура______________.

ж. При понижении температуры выкипания фракции в ректификационной колонне, объем этой фракции ______________а плотность *API*_______________.

2. Управляющий нефтеперерабатывающего завода получил задание производить зимой 33 тыс. бар./сут котельного топлива. Он знает, что будет получать 200 тыс. бар./сут сырой нефти — 30 тыс. бар. из Луизиа-

ны и 170 тыс. бар. из Западного Техаса. Кривые разгонки этих нефтей приведены ниже. Еще одно условие состоит в том, что требуется получить как можно больше реактивного топлива. То есть из нефти нужно выжать как можно больше. Интервал кипения реактивного топлива - 300—525°F (150—275°C), это и будут границы соответствующей фракции в ректификационной колонне.

Наконец, чтобы обеспечить выпуск 33 тыс. бар./сут котельного топлива, нужно получать 20 тыс. бар./сут легкого прямогонного газойля (ЛПГ) при перегонке сырой нефти и направлять его на получение котельного топлива.

Задача: Какие температурные границы следует установить для фракции ЛПГ, чтобы получить 20 тыс. бар./сут?*

Данные по разгонке:

	Западно-Техасская	Луизианская
	об. %	
ТНП 113°F (45°C)	15	20
113—260°F (45—125°C)	12	18
260—315°F (125—160°C)	18	15
315—500°F (160—260°C)	10	15
500—750°F (260—400°C)	20	12
750—1000°F (400—540°C)	10	10
выше 1000°F (540°C)	15	10

Указание: Рассчитайте кривую разгонки для смешанной нефти. ТВ реактивного топлива является ТНП фракции ЛПГ. Остается рассчитать ТВ для фракции ЛПГ так, чтобы получилось 20 тыс. бар./сут.

* Запомните ответ этой задачи. Задачи в последующих главах будут основаны на этом упражнении.

IV
ВАКУУМНАЯ ПЕРЕГОНКА

Природа не терпит пустоты
Аристотель «Физика»

При обсуждении кривых разгонки и ректификационных колонн в двух предыдущих главах мы сознательно оставили в тени форму кривых при температурах около (и выше) 480°C (900°F). Однако как раз при этих температурах происходит некое явление, которое называется *крекинг.* Чтобы правильно использовать это явление и избежать его вредных последствий, был разработан процесс *вакуумной перегонки.*

Явление крекинга

Представьте себе, что лаборант должен получить кривую разгонки для образца сырой нефти. Он будет нагревать нефть и записывать температуру, собирать пар и конденсировать (сжижать) его, а также отмечать объем жидкости. Если температура поднимется выше 480°C (900°F), форма кривой неожиданно изменится. При температуре от 480 до 540°C (1140°F) общий объем собранной жидкости окажется больше 100%, а в исходной колбе все еще будет кипеть нефть.

Возможно, здесь есть некоторое преувеличение по сравнению с тем, что можно в действительности наблюдать невооруженным глазом, но суть передана верно. Когда сложные углеводородные молекулы — те, что не испарились до 480°C (900°F) — нагревают до более высоких температур, то энергии оказывается достаточно для того, чтобы *расколоть* большую молекулу на две (или больше) маленьких. Например, молекула $C_{16}H_{34}$ может *расколоться на три части:* C_8H_{18}, C_6H_{12} и C_2H_4, как

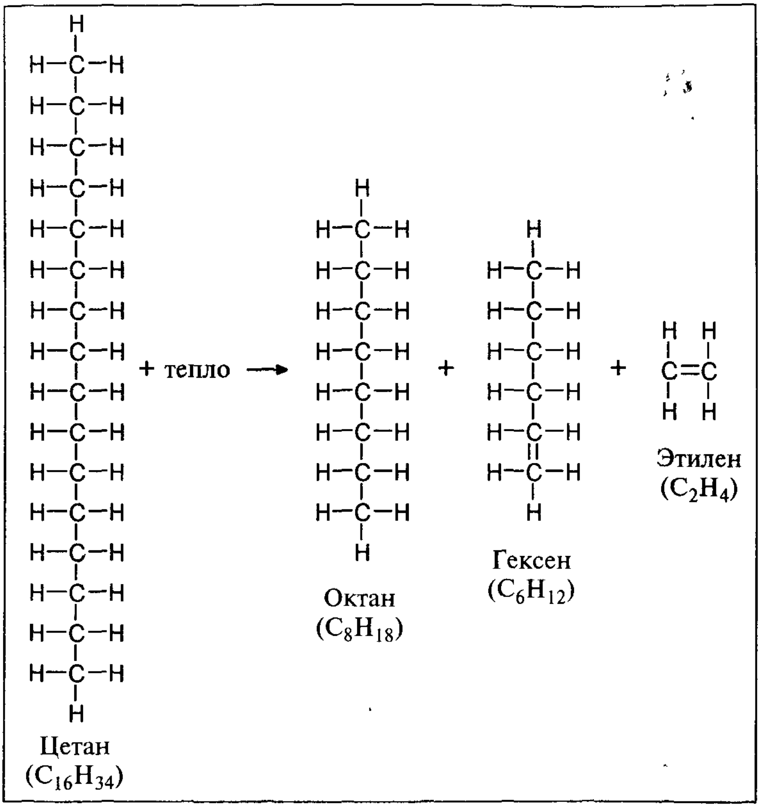


Рис. 4.1. Крекинг молекул.

показано на рисунке 4.1 (соответствующая химическая реакция будет рассмотрена более подробно в главе, посвященной каталитическому крегингу).

Если вспомнить, что мы говорили о температурах кипения, то станет ясно, почему кривая разгонки изменилась столь внезапно. Маленькие молекулы кипят при значительно более низких температурах, чем большие. Как только они образуются в результате крекинга, они выпрыгивают из кипящей жидкости в пары. Но это еще не все. Откуда же взялся дополнительный объем? Что называется «на пальцах» объяснить это можно так: маленькие молекулы занимают больше места, чем большие.

Вспомните теперь главу о свойствах углеводородов и относительной плотности. Соединение $C_{16}H_{34}$ имеет плотность 7,2 lb./gal., а соединения C_8H_{18}, C_6H_{12} и C_2H_4 — соответственно 5,9, 5,6 и 3,1 lb./gal. Представим себе, что один галлон $C_{16}H_{34}$ полностью распался на три этих компонента (на самом деле так не бывает, а получаются комбинации различных продуктов). Согласно химической реакции, образуется 50% C_8H_{18}, 38% C_6H_{12} и 12% C_2H_4. Но это *весовые,* а не *объемные* проценты. Если вначале мы имеем 7,2 фунта, то и в конце получим столько же. А каким же будет объем? Сосчитаем его следующим образом:

7,2 lbs	$C_{16}H_{34}$ составляют	7,2 lbs	или 7,2/7,2 = 1,00 gal.
50%	C_8H_{18} составляют	3,6 lbs	или 3,6/5,9 = 0,61 gal.
38%	C_6H_{12} составляют	2,7 lbs	или 2,7/5,6 = 0,48 gal.
12%	C_2H_4 составляют	0,9 lbs	или 0,9/3,1 = 0,29 gal.
100%		7,2 lbs	1,38 gal.

Мы видим, что 7,2 фунта $C_{16}H_{34}$ составляют 1 галлон по объему, в то время как 7,2 фунта *продуктов крекинга* занимают объем 1,38 галлонов. Такой результат проще всего объяснить тем, что более крупные молекулы стремятся упаковать свои атомы плотнее, чем мелкие молекулы. Поэтому они занимают меньший объем на единицу массы.

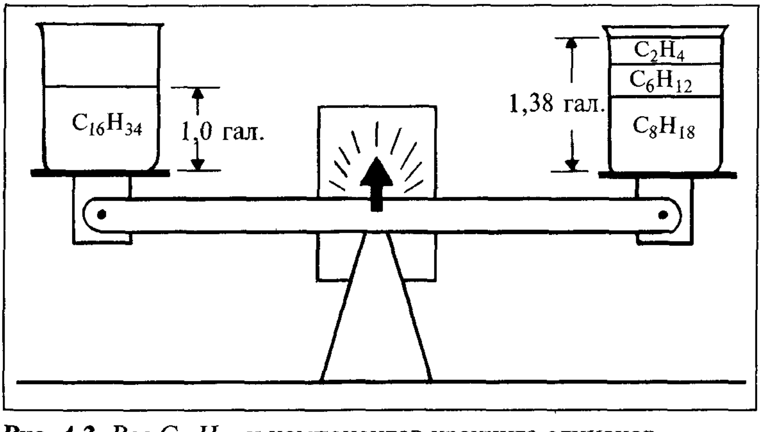


Рис. 4.2. Вес $C_{16}H_{34}$ и компонентов крекинга одинаков.

Крекинг — интересный и выгодный процесс, но только в том случае, если им управлять. В ректификационной колонне этот процесс не контролируется, поэтому при перегонке избегают температур, при которых возможен крекинг. Наиболее высокая температурная граница при перегонке находится в районе 400°C (750°F). Но прямогонный остаток также содержит множество углеводородов, которые следует разделить на фракции. С этой целью и разработан метод вакуумной перегонки.

Влияние пониженного давления

Представьте себе, что у Вас есть две сосисочные — на стадионах в Хьюстоне и Денвере. Знаете ли Вы, что для того, чтобы вскипятить воду и сварить в ней сосиски, ее надо будет нагреть, в среднем, до 100°C в Хьюстоне и только до 99°C в Денвере? Дело в том, что атмосферное давление в этих двух местах различно, так как различна высота над уровнем моря. Когда говорят, что воздух в горах разрежен, то имеют в виду, что он менее плотный, это и значит, что давление меньше.

Температура кипения зависит от давления несложным образом. Нагревание требуется для того, чтобы молекулы набрали достаточно энергии и могли покинуть жидкую фазу. Скорость, с которой это происходит, зависит от того, с какой скоростью тепло к ним подводится, *а также* от давления воздуха над жидкостью. Чем ниже давление, тем меньше энергии требуется и, значит, тем ниже температура, при которой начинается парообразование в жидкости, то есть кипение.

Короче говоря, чем ниже давление, тем ниже температура кипения.

Вакуумная перегонка

Теперь рассмотрим зависимость температуры кипения от давления в применении к проблеме крекинга нефти. Крекинг прямогонного остатка происходит, когда температура поднимается слишком высоко. Но ведь прямо-

гонный остаток нужно как-то разделить на дополнительные фракции. Решение проблемы было найдено при проведении фракционирования при пониженном давлении.

Прямогонный остаток перекачивают из ректификационной колонны непосредственно на установку вакуумной перегонки. В соответствии с режимом работы ректификационной колонны, температура остатка при этом отвечает началу его кипения или на пару градусов выше на случай охлаждения. Остаток поступает в приземистую колонну большого диаметра, давление в которой понижено. Атмосферное давление составляет 14,7 psi* (1,03 атм); приблизительно такое же давление и внутри ректификационной колонны. Давление в вакуумной ректификационной колонне составляет около 4,5—5,5 psi (0,32—0,40 атм). При пониженном давлении легкая фракция остатка сразу начинает кипеть и быстро испаряется.

Испарение сопровождается охлаждением. Именно поэтому, чтобы определить направление ветра, достаточно засунуть указательный палец в рот, а затем поднять его вверх. На ветру жидкость испаряется, и поэтому палец охлаждается с одной стороны. Чтобы противодействовать охлаждению, в колонну подается перегретый пар — пар под давлением, нагретый до температуры не менее 400°C (750°F). Тепло от пара передается нефтяному остатку, и таким образом поддерживается высокая температура и продолжается процесс испарения. Другая функция пара — это регулирование давления. Низкое давление сохраняется за счет вакуумного насоса, работающего в верхней части колонны.

Как показано на рисунке 4.3, из вакуумной ректификационной колонны выходит несколько потоков. *Легкий вакуумный дистиллят* и *тяжелый вакуумный дистиллят* иногда получают как отдельные продукты. Обе фракции можно использовать как сырье для получения смазочных масел. Во многих случаях их не разделяют, а сливают вместе, такой продукт называется *легкая фракция вакуумнойперегонки.*

* psi = фунт/кв. дюйм.

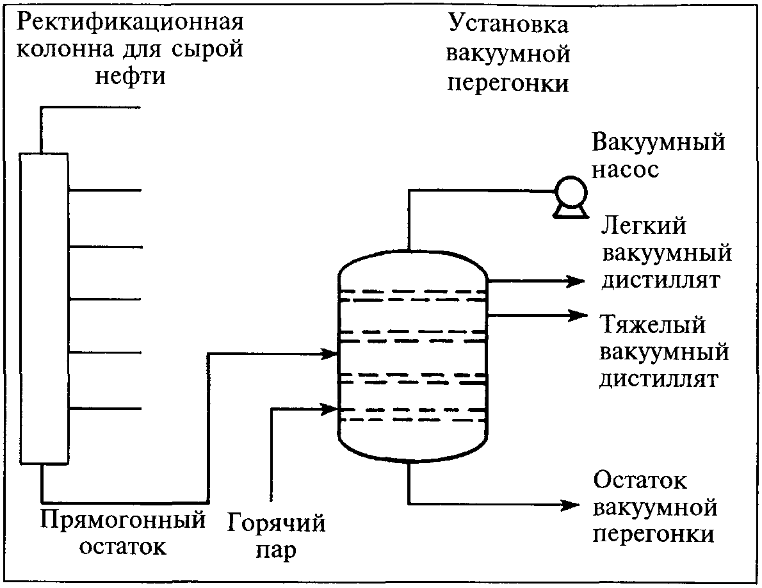


Рис. 4.3. Вакуумная перегонка.

Соответственно, тяжелый продукт, который остается на дне колонны, называется *остаток вакуумной перегонки* и используется в качестве сырья для производства битума или термического крекинга, а также как компонент для получения остаточного топлива.

Вакуумная перегонка прямогонного остатка эквивалентна его атмосферной перегонке в интервале кипения около 540—590°С (1000—1100°F). Большинство кривых разгонки условно изображают так, как будто эта ректификация была действительно проведена.

Поскольку на практике вакуумная перегонка тоже имеет свои ограничения, точку выкипания прямогонного остатка — т.е. температуру полного выкипания сырой нефти — определить невозможно. При столь высоких температурах вакуумную перегонку не проводят. Однако отсутствие этой информации не влечет никаких последствий, так как для готовых продуктов, в которых используется остаток вакуумной перегонки, точка выкипания

не имеет значения. Для характеристики остатков используют другие параметры, например, плотность и вязкость.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Заполните пропуски:

а. Вакуумная перегонка является продолжением ______________сырой нефти при высоких температурах, что позволяет избежать______________.

б. Чем ниже давление, при котором находится жидкость, тем____________(выше, ниже) ее температура кипения.

в. Чем выше давление в вакуумной ректификационной колонне, тем________________(выше, ниже) точка выкипания легкой фракции при той же скорости подачи и температуре сырья.

г. Продукты, выходящие с установки вакуумной перегонки, называются________________,________________и

д. Чтобы уменьшить объем легкой фракции вакуумной перегонки при той же скорости подачи сырья, нужно либо________________________давление в колонне, либо ____________________температуру сырья, поступающего в колонну.

2. Используйте данные, которые сообщили управляющему нефтеперерабатывающего завода в предыдущей главе. На этот раз требуется 35 тыс. бар./сут (1 нефтяной баррель равен 159 л) остатка вакуумной перегонки для того, чтобы удовлетворить потребности завода по производству битума. (а) Какую максимальную границу кипения нужно установить в вакуумной ректификационной колонне, чтобы обеспечить требуемое снабжение битумного завода? Используйте температуры кривой разгонки, а не давления и температуры на установке вакуумной перегонки. (б) Если прямогонный остаток будет отделяться в ректификационной колонне при 800°F, каким будет объем легкой фракции вакуумной перегонки?

V
ХИМИЯ НЕФТИ

Система Природы должна быть действительно красивой — ведь в химии мы обнаруживаем, что соединения — всегда красивые целые числа и никаких дробей

Р Букминстер Фуллер

До сих пор при обсуждении свойств сырой нефти и процессов ее переработки нам удавалось избегать основ химии, но это счастливое время подошло к концу. Все остальные процессы нефтепереработки являются по большей части химическими реакциями. Так как Вы не обязаны были изучать химию, а я изучал физическую химию и сдал ее как минимум на тройку, то Вам придется узнать кое-что об углеводородах, прежде чем двигаться дальше.

Не пропускайте эту главу! Если Вы хотите полностью разобраться в последующих семи главах, Вам придется оставить на этом месте закладку.

Атомы и молекулы

Физики периодически удивляют ученый мир тем, что разбивают материю на все более мелкие частицы, еще менее понятные обычным людям, чем нейтроны и электроны. Но нам повезло: для нефтепереработки не требуется ничего, что было бы меньше атомов. Примеры атомов — это углерод, водород, сера или кислород, которые обозначаются соответственно символами C, H, S и O.

Свойства веществ зависят от того, из каких атомов они состоят и каким образом атомы связаны в группы, называемые молекулами. Самые важные правила касаются валентностей и химических связей.

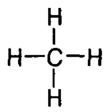
Валентность. Каждый вид атомов (элемент) обладает способностью соединяться с другими атомами в соответствии со своей структурой. Например, атом углерода всегда хочет присоединить к себе четыре других атома, а атом водорода — только один.

Определение: Валентность атома некоторого элемента равна числу атомов водорода (или их эквивалента), с которым этот атом может соединиться.

Химическая связь. Вид соединения между двумя атомами называется химической связью. Вы можете считать, что это сила электростатического взаимодействия.

Углеводороды

Самый простой пример, иллюстрирующий все три понятия — валентность, химическая связь и углеводород — это метан, который состоит из одного атома углерода и четырех атомов водорода, его формула CH_4. Посмотрите на его структуру и Вы увидите, что все правила валентности выполняются.

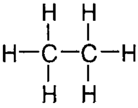


Метан
(CH_4)

Рис. 5.1. Метан.

Если теперь мы рассмотрим следующий простейший углеводород, этан, то обнаружим некоторое усложнение. Формула этана C_2H_6. Можно видеть, что каждый углерод окружен четырьмя связями, а каждый водород — одной. Обратите внимание, что один атом углерода присоединен к другому. Это обычное дело. Между прочим, когда водород упоминается как отдельное соединение, то его формула всегда H_2, потому что водород именно так и

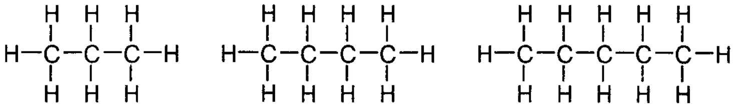
существует: один атом водорода присоединяется ко второму, и таким образом правило валентности выполняется для обоих атомов.



Этан
(C_2H_6)

Рис. 5.2. Этан.

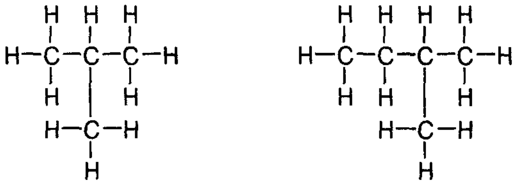
Целый класс углеводородов можно представить, получая новые соединения точно так же, как из метана был получен этан. Эти соединения являются предельными углеводородами (алканами) или *парафинами* общей формулы C_nH_{2n+2}. Примеры таких углеводородов — пропан, нормальный бутан (н-бутан) и нормальный пентан (н-пентан).



Пропан (C_3H_8) | Нормальный бутан (C_4H_{10}) | Нормальный пентан (C_5H_{12})

Рис. 5.3. Пропан, нормальный бутан и нормальный пентан.

Что означает слово «нормальный» перед словами бутан и пентан? Дело в том, что атомы в углеводородах C_4H_{10} и C_5H_{12} можно расположить несколькими способами. Один из способов показан на рисунке 5.3, но кроме того, мы могли бы изобразить ответвление от одного из внутренних атомов углерода. Соединения C_4H_{10} и C_5H_{12}, которые при этом получатся, являются парафиновыми углеводородами изостроения и называются изобутан и изопентан.



Изобутан (C_4H_{10}) Изопентан (C_5H_{12})

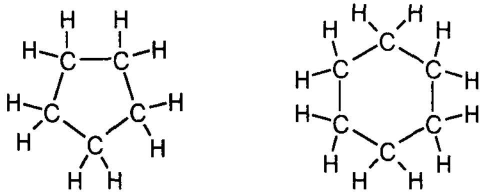
Рис. 5.4. Изобутан и изопентан.

Хотя н-бутан и изобутан имеют одинаковые брутто-формулы, их поведение различно. Они кипят при разных температурах, имеют разные плотности (потому что по-разному упакованы), а кроме того, они вступают в разные химические реакции, что будет видно в главе, посвященной алкилированию.

При обсуждении легких углеводородов используют следующее соглашение. Если смесь или поток содержит только этан, пропан и, возможно, водород, но не содержит бутана и более крупных (тяжелых) молекул, такую смесь или поток называют «пропан и более легкие продукты», или C_3^-. Также можно сказать, что она не содержит бутана и более тяжелых продуктов, то есть C_4^+. Это соглашение работает для всех углеводородов до C_5 включительно.

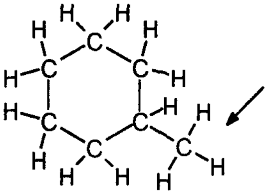
Нафтены

Другой класс углеводородов — это *циклические* соединения, содержащие, как правило, больше четырех атомов углерода. Если цепочку из пяти атомов углерода свернуть в кольцо, получается циклопентан (C_5H_{10}). Обратите внимание, что циклопентан содержит меньше атомов водорода, чем н-пентан или изопентан. Также существуют и циклы большего размера, например, циклогексан. Этот класс соединений называется нафтенами или нафтеновыми углеводородами.



Циклопентан (C_5H_{10}) Циклогексан (C_6H_{12})

Рис. 5.5. Нафтены.



Метильный радикал

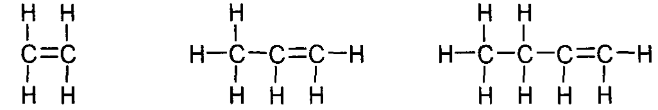
Метилциклогексан (C_7H_{14})

Рис. 5.6. Метилциклогексан.

Помимо простых парафиновых и циклических углеводородов, бесконечное число возможностей появляется в результате соединения молекул этих двух типов между собой. Простейшим примером является метилциклогексан C_7H_{14} — результат присоединения группы CH_3 (она называется метильной группой или метальным радикалом) к циклогексану, вместо одного из его водородных атомов (рис. 5.6).

Олефиновые и ароматические углеводороды

Можно получить молекулу, в которой есть два атома углерода и только четыре атома водорода. На первый взгляд, при этом нарушаются правила валентности, которые Вы изучали предыдущие пять минут. Но химическое соединение этилен C_2H_4 построено так, что атомы



Этилен (C_2H_4) Пропилен (C_3H_6) Бутилен (C_4H_8)

Рис. 5.7. Олефиновые углеводороды.

углерода связаны *двойной связью,* и это компенсирует недостаток водородных атомов (рис. 5.7). Что смешно: двойная связь, удерживающая вместе два атома углерода, не прочнее, чем одинарная связь, а слабее. Можно себе представить, что две связи занимают место, где могла быть одна связь. Поэтому соединение оказывается химически неустойчивым, может довольно легко реагировать с другими веществами и при этом превращаться в новое соединение, в котором уже нет двойной связи. По этой причине этилен очень часто используют для синтеза более сложных химических соединений. Например, если прицепить друг к другу много молекул этилена, получится полиэтилен.

Принципиальная характеристика олефинов — это то, что в них на два атома водорода меньше, чем в соответствующем *насыщенном* парафине (то есть в парафине, содержащем полный комплект водородных атомов), и, значит, их общая формула C_nH_{2n}.

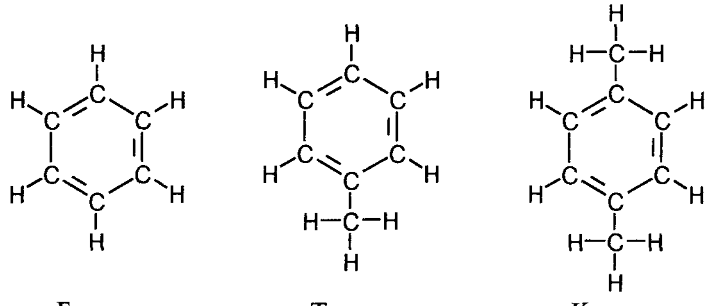
Олефинов в природе не существует. Возможно, что только Бог может создать дерево, но с олефинами он не справился. Их нет в сырой нефти — они появляются, потому что их создают люди с помощью процесса крекинга, несколько вариантов которого мы рассмотрим в последующих главах. Это обстоятельство, которое на первый взгляд не связано с обсуждаемой темой, находит отражение в проектировании установок для нефтепереработки и будет обсуждаться в главе VII.

Другие олефины, представляющие интерес с точки зрения нефтепереработки, это пропилен (C_3H_6) и бутилен (C_4H_8). Как и этилен, эти соединения можно вводить

в реакции с другими веществами, поэтому они пригодны в качестве сырья для ряда химических процессов и процессов нефтепереработки.

Ароматические углеводороды являются еще одним исключением из правил валентности. Рассмотрим циклическое соединение циклогексан. Каждый атом углерода связан с двумя другими атомами углерода и к нему прицеплено два атома водорода. Если убрать один из водородов от каждого углеродного атома, то правило валентности нарушится и, чтобы оно снова выполнялось, между углеродными атомами можно поместить некоторое количество двойных связей. Для этого требуется, чтобы двойная связь была у каждого второго атома углерода (рис. 5.8). Мы получили молекулу C_6H_6, *бензол.* Представление, что каждая вторая связь в бензольном кольце — двойная, является сильно упрощенным. Более реальное представление оперирует понятиями резонансных структур и перескакивающих связей.

Если удалить один из водородов из молекулы бензола, а на его место посадить группу CH_3, получится углеводород состава C_7H_8, толуол (группа CH_3 называется метильным радикалом, а группа C_2H_5 — этильным радикалом. Названия радикалов похожи на названия соответ-



Бензол (C_6H_6) | Толуол (метилбензол) (C_7H_8) | Ксилол (диметилбензол) (C_8H_{10})

Рис. 5.8. Ароматические углеводороды.

ствующих парафинов — метана и этана). Если два водорода в бензольном кольце заменить на два метальных радикала, то получится молекула состава C_8H_{10}, ксилол.

Двойные связи в бензольном кольце достаточно неустойчивы и химически активны. Поэтому бензол широко используется как строительный блок для получения новых веществ в химической промышленности. Толуол и ксилол — тоже ценные соединения; выделение ароматики в нефтепереработке рассматривается в главе XVI.

Понятие «ароматика» включает *все соединения,* в молекулах которых есть бензольное кольцо. Однако на практике этот термин часто используется только по отношению к бензолу, толуолу и ксилолам. Между прочим, название ароматика возникло из-за своеобразного сладковатого углеводородного запаха, присущего большинству этих соединений.

Вы могли заметить, что как только число атомов углерода становится больше шести, число их различных комбинаций в структуре возрастает лавинообразно. Поэтому индивидуальным соединениям уделяется очень мало внимания. Чтобы описать состав нефти или нефтепродукта, иногда указывают процентное содержание парафинов, нафтенов и ароматики; эти группы веществ обычно характеризуются соответствующими физическими свойствами (плотность, вязкость, температура кипения и т.д.).

УПРАЖНЕНИЯ

1. Изобутан является изомером нормального бутана. Почему у пропана нет изомера?
2. Сколько различных структур может иметь изобутан? А изопентан? Изобутилен?
3. Перечислите четыре типа структур, описанные в этой главе.
4. Существует три разных ксилола. Сможете ли Вы изобразить те два из них, которые не приведены на рисунке в этой главе?
5. Почему толуол только один?

VI
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Что за трещетка уши нам терзает
Неугомонным шумом лишних слов?

В Шекспир. «Король Иоанн»

На ранних стадиях развития нефтеперерабатывающей промышленности потребности в автомобильном бензине росли быстрей, чем потребности в тяжелом жидком топливе (например, в дизельном топливе), и соответственно росло количество сырой нефти, которую нужно было превратить в бензин. Нефтепереработчикам стало ясно, что если производить прямогонный бензин в количестве, достаточном для удовлетворения потребности рынка, то рынок будет одновременно затоварен тяжелым топливом. Экономическим следствием сложившейся ситуации стал постоянный рост цен на бензин при падении цен на более тяжелые фракции.

Чтобы справиться с этой физической и экономической проблемой, находчивые инженеры-нефтепереработчики придумали несколько крекинг-процессов, из которых наиболее широко распространен *каталитический крекинг.*

Технологический процесс

В двух предыдущих главах обсуждались некоторые аспекты *химизма* процесса крекинга, а также химия нефти в целом. Здесь мы будем рассматривать *технологический процесс* крекинга: в крекинг-установке прямогонные фракции тяжелого газойля нагревают при повышенном давлении в контакте с *катализатором,* который способствует протеканию процесса.

Катализатор — это вещество, которое ускоряет или даже вызывает химическую реакцию, но когда реакция заканчивается, катализатор остается в неизменном виде —

таким же, каким был сначала. Другими словами, он не изменяется химически, но заставляет другие вещества реагировать друг с другом. Катализаторы похожи на некоторых десятилетних детей, с которыми обычно ничего не случается, но там, где они появляются, обязательно что-нибудь происходит.

Сырьем для процесса каталитического крекинга обычно является прямогонный тяжелый газойль, а также легкая фракция вакуумной перегонки. Температура кипения сырья для крекинга должна находиться в пределах 340—590°С (650—1100°F). Чтобы процесс начался, требуется нагревание; температура в реакторе во время крекинга находится в районе 480°С (900°F).

Процесс разработан так, чтобы особым образом *содействовать* протеканию крекинга. Задача состоит в том, чтобы *превратить тяжелые фракции в бензин.* В идеале температуры кипения продуктов крекинга должны лежать в интервале, соответствующем бензину, но технология не бывает идеальной. Во время работы установки происходит несколько процессов. Когда большие молекулы разрываются на части, то водорода оказывается недостаточно, чтобы насытить все молекулы, и поэтому некоторая часть углерода переходит в кокс, который почти целиком состоит из атомов углерода, слепленных вместе. При разрыве крупных молекул получается полный набор мелких — от метана и выше. Поскольку водорода недостаточно, многие из образующихся молекул оказываются олефинами. Если некоторые молекулы в сырье состоят из нескольких ароматических или нафтеновых циклов, соединенных вместе, они разваливаются на меньшие ароматические или нафтеновые молекулы и олефины. И, наконец, молекулы, состоящие из нескольких ароматических или нафтеновых циклов й длинных боковых цепей, как правило, теряют боковые цепи. Полученные в результате молекулы, хотя и содержат меньше атомов углерода, но оказываются более тяжелыми, то есть имеют более высокую относительную плотность. Кроме того, их температуры кипения обычно также выше. Самое смешное, что эти молекулы образуют продукт, который

тяжелее, чем исходное сырье. Таким образом, продуктами крекинга является полный набор углеводородов, от метана до *остатка* и, кроме того, кокс.

Аппаратурное оформление каталитического крекинга состоит из трех частей: реактора, регенератора и ректификационной колонны.

Реактор

Центральной частью установки каталитического крекинга является реактор (рис. 6.1). Сырье проходит через нагреватель, смешивается с катализатором и поступает в вертикальную трубу (райзер), ведущую в нижнюю часть большого сосуда, похожего на резервуар для воды, который называется реактором. В момент, когда сырье поступает в реактор, процесс уже идет, поэтому время пребывания сырья в реакторе — всего несколько секунд. В более современных конструкциях крекинг, в основном, происходит уже в райзере. Таким образом, реактор нужен только для отделения углеводородов от катализатора. Это производится с помощью *циклона,* механического приспособления, использующего центрифугирование.

Катализатор бывает обычно одного из двух типов: шарики или микросферы. Диаметр шариков обычно 0,3 или 0,6 см. Микросферы гораздо меньше, и такой катализатор выглядит как детская присыпка. В настоящее время шарики уже вышли из моды. Микросферы обладают двумя необычными свойствами. Если сосуд с порошком катализатора встряхивать или наклонять, порошок ведет себя как жидкость. Поэтому такой процесс иногда называют *крекинг с псевдоожиженным катализатором.*

Второе свойство присуще не только порошку, но и шарикам, но оно не заметно невооруженным глазом. Под микроскопом можно видеть, что каждая микросфера (или шарик) имеет множество пор и, следовательно, огромную *площадь поверхности.* Поскольку действие катализатора определяется его контактом с сырьем, большая площадь поверхности — очень важное свойство катализатора.

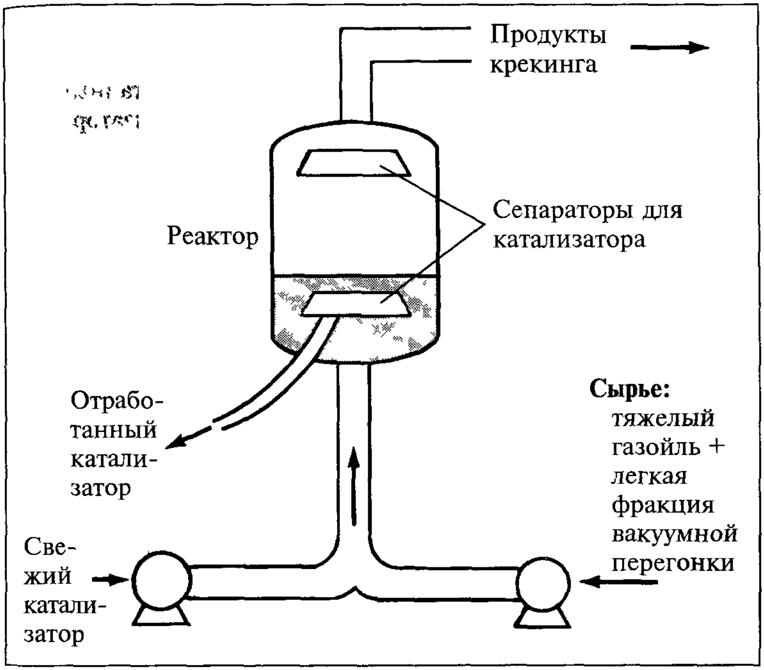


Рис. 6.1. Реакторный блок каталитического крекинга.

Регенератор

Та часть углеводородов, которая во время крекинга превращается в кокс, оседает в виде отложений на катализаторе. Когда поверхность катализатора покрывается отложениями, катализатор становится неактивным (отработанным). Чтобы удалить эти углеродные отложения, отработанный катализатор подают в сосуд, называемый регенератором (рис. 6.2), где его смешивают с горячим воздухом, нагретым приблизительно до 600°С (1100°F). В результате происходит следующая химическая реакция:

$C + O_2 \rightarrow CO$ и CO_2 (в более старых моделях),

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (в более новых моделях).

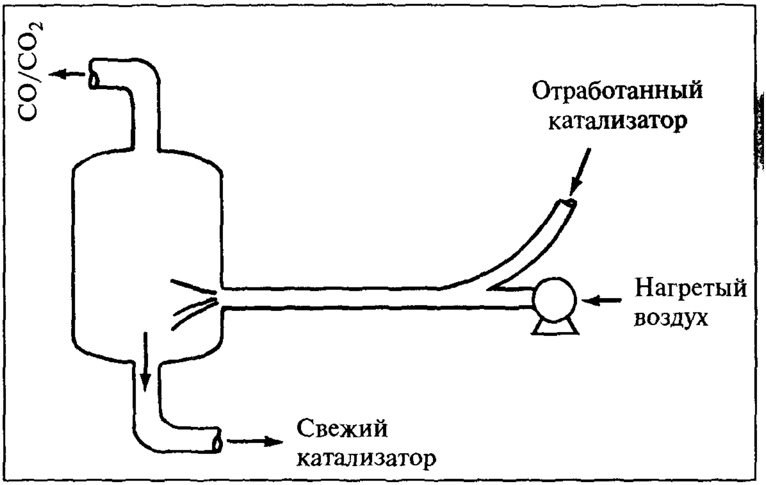


Рис. 6.2. Регенерация катализатора.

Этот процесс называется *окислением* кокса и напоминает сжигание древесного угля в брикетах, потому что в обоих случаях углерод соединяется с кислородом, и при этом образуется диоксид углерода (CO_2) и иногда монооксид углерода (CO), а также выделяется большое количество тепла. Тепло в виде горячего потока CO и CO_2 обычно используют в какой-либо части процесса, например, чтобы нагреть сырье в теплообменнике. В более старых моделях поток CO/CO_2 отправляют в печь, где CO доокисляется до CO_2, прежде чем CO_2 наконец отправляется в атмосферу.

Восстановленный катализатор выходит из нижней части регенератора. Его можно снова смешать с сырьем и направить в реактор. Таким образом, катализатор находится в непрерывном движении, проходя по циклу крекинг—регенерация.

Ректификационная колонна крекинга

Тем временем углеводородная смесь, полученная в результате крекинга, подается (перекачивается) в ректифи-

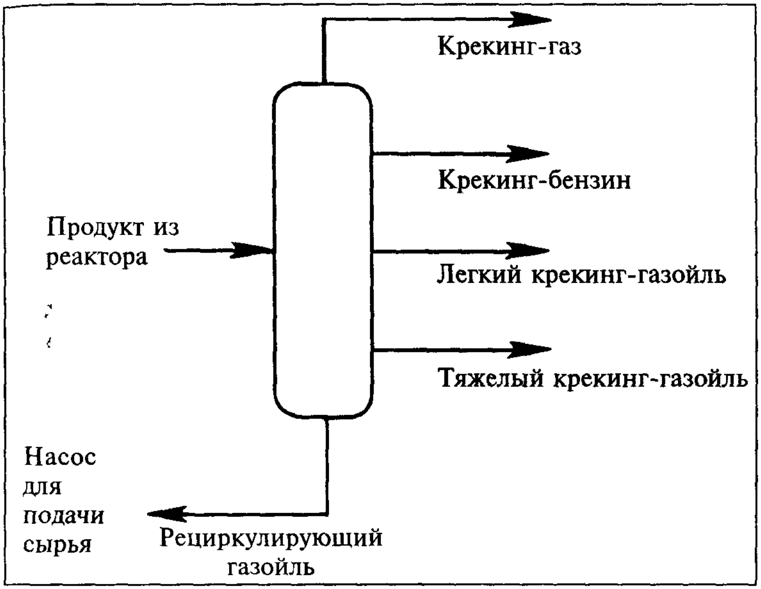


Рис. 6.3. Фракционирование.

кационную колонну, предназначенную для разделения продуктов каталитического крекинга. В колонне смесь обычно разделяется на следующие фракции: углеводородные газы (C_4 и более легкие, то есть C_4^-), крекинг-бензин, легкий крекинг-газойль, тяжелый крекинг-газойль и кубовый остаток, который называется *рециркулирующий газойль*. Последний продукт может использоваться разными способами, но чаще всего его смешивают со свежей порцией сырья, с которой он снова поступает в процесс. Если число циклов достаточно велико, рециркулирующий газойль может полностью исчезнуть. Такой вариант носит зловещее название *рециркуляция до уничтожения*.

Тяжелый крекинг-газойль можно использовать как сырье для термического крекинга или как компонент остаточного топлива (мазута). Легкий газойль является хорошим компонентом дизельного и дистиллятного топлива, а крекинг-бензин служит эффективным компонентом автомобильного бензина.

Граница между бензиновой фракцией и фракцией легкого газойля не является строго фиксированной. Перемещение этой границы позволяет регулировать соотношение между бензином и дистиллятом в зависимости от времени года. Когда наступает зимний отопительный сезон, многие нефтеперерабатывающие заводы переходят на режим *максимального количества дистиллята.* Для этого изменяют точку выкипания для крекинг-бензина, так чтобы большее количество продукта попало во фракцию легкого газойля. Летом, чтобы перейти на режим *максимального количества бензина,* границу между фракциями сдвигают в противоположном направлении.

Верхние погоны, выходящие из ректификационной колонны крекинга, отличаются по составу от легких фракций, получающихся при ректификации сырой нефти. В процессе крекинга образуются олефины, поэтому поток углеводородных газов содержит не только метан, этан, пропан и бутаны, но также водород, этилен, пропилен и бутилены. Из-за этих дополнительных компонентов крекинг-газ направляют для разделения на установку *фракционирования крекинг-газа.* В этом состоит отличие от газа, полученного, например, при ректификации сырой нефти (а также, как мы увидим позже, при гидроочистке, гидрокрекинге, риформинге и т.д.), который содержит только насыщенные соединения. В последнем случае газ направляют на установку *фракционирования насыщенного газа.* Изобутан, пропилен и бутилены, полученные с установки каталитического крекинга, оказываются полезными для процесса алкилирования, в котором эти олефины превращаются в компоненты компаундированного бензина.

Все узлы установки каталитического крекинга, соединенные в общую систему, показаны на рисунке 6.4. Обратите внимание, что в системе имеется два циркулирующих потока. В левой части рисунка катализатор выходит из зоны реакции, проходит регенерацию и снова возвращается в зону реакции. В правой части углеводороды входят в систему и уходят из нее, но за счет фракции рециркулирующего газойля некоторые компоненты постоянно циркулируют в системе.

Выходы продуктов крекинга

Задачей каталитического крекинга является превращение тяжелого газойля в бензин и более легкие фракции. Ниже приведены типичные выходы продуктов, которые показывают, в какой мере эта цель достигается.

Сырье:	Объемные %
Тяжелый газойль	40,0
Легкая фракция вакуумной перегонки	60,0
Рециркулирующий газойль	(10,0)*
Всего:	**100,0**
Продукты:	
Кокс	8,0
Газы	35,0
Крекинг-бензин	55,0
Легкий крекинг-газойль	12,0
Тяжелый крекинг-газойль	8,0
Рециркулирующий газойль	(10,0)*
Всего:	**118,0**

* Циркулирующий продукт не учитывался при подсчете суммарного объема.

Поскольку рециркуляция ведется до полного исчезновения, простая схема каталитического крекинга не учитывает его ни на входе, ни на выходе. Однако более важный результат, а именно, *увеличение объема,* отчетливо виден. Действительно, сумма объемов продуктов, выходящих с установки, составляет 118% от объема сырья, поступающего на установку. Это ни в коей мере не связано с циркулирующим потоком, а определяется только соотношением плотностей продуктов и сырья. Если бы мы измеряли выход в весовых, а не в объемных процентах, суммарное количество продуктов оказалось бы равным 100%. Но поскольку большинство нефтепродуктов продают по объему, а не по весу, их количество обычно выражают в объемных единицах. И поскольку во время

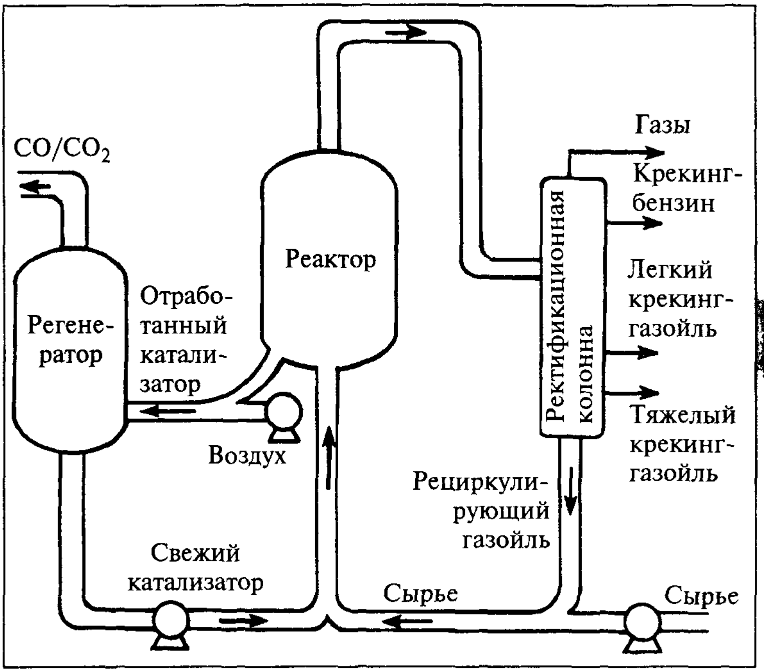


Рис. 6.4. Установка каталитического крекинга

крекинга происходят приключения с плотностью, выходы продуктов показывают значительную прибавку. Иногда эта прибавка становится навязчивой идеей нефтепереработчиков, и они стараются «раздуть баррель».

Параметры процесса

Обычно установка каталитического крекинга работает, пока не достигает предела своих возможностей в отношении выжигания кокса. Это может произойти различным образом, но становится очевидным, когда начинает падать выход бензина, а количество газов C_4^- или тяжелого газойля при этом начинает возрастать Выходы продуктов с установки крекинга зависят от разных фак-

торов, в том числе от качества сырья, температуры в реакторе, скорости подачи сырья и скорости циркуляции, и, что удивительно, от времени суток и температуры окружающего пространства.

Качество сырья. Реакция крекинга весьма сложна, и существует достаточно много данных, которые могут быть использованы для предсказания выходов на основании различных характеристик сырья. Важными характеристиками являются плотность сырья и содержание в нем парафинов, нафтенов и ароматики.

Температура в реакторе. Чем выше температура, тем интенсивнее протекает реакция крекинга, но в какой-то момент количество образующихся газов резко возрастает за счет уменьшения количества бензина или легкого газойля. Оптимальная температура в реакторе определяется экономическими соображениями.

Скорости подачи сырья и циркуляции. Слишком высокая скорость подачи плохо сказывается на выходах, поэтому следует соблюдать баланс с объемом остатка от фракционирования, который либо направляют на циркуляцию, либо оставляют во фракции тяжелого крекинг-газойля.

Время суток и температура. Для регенерации отработанного катализатора через регенератор постоянно пропускают воздух. Если температура воздуха за пределами установки понижается, воздух становится более плотным. Так как насосы, подающие воздух, работают при постоянной скорости, то в действительности холодного воздуха в регенератор подается больше, чем теплого. Чем больше кислорода, тем больше кокса выжигается с поверхности катализатора. Чем свежее катализатор, тем эффективнее реакция. Чем эффективнее реакция, тем больше получается бензина. Автоматическая запись параметров процесса действительно позволяет зафиксировать отклонения стрелок: например, ночью, когда температура воздуха ниже, выходы продуктов оказываются выше. Днем, когда становится жарко, выходы падают. То же самое относится к результатам, полученным зимой и летом, и это уже плохо, потому что потребности в бензине выше как раз летом, когда выходы снижаются.

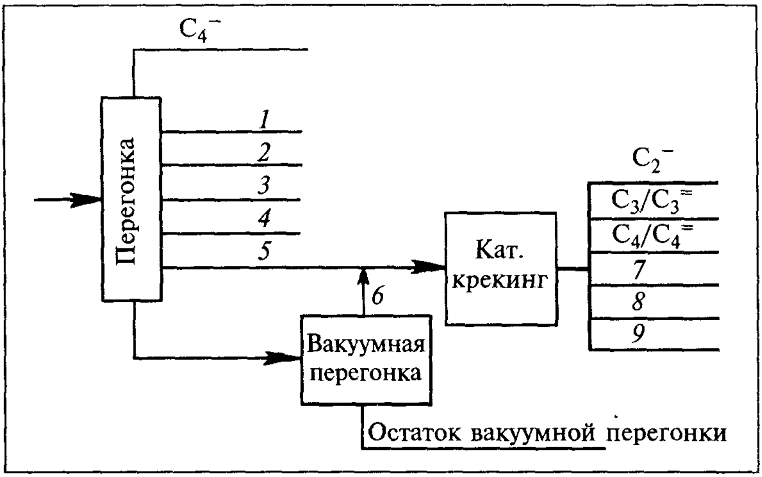


Рис. 6.5. Технологическая схема нефтепереработки:

1 — прямогонный бензин;
2 — прямогонная нафта;
3 — прямогонный керосин;
4 — прямогонный легкий газойль;
5 — прямогонный тяжелый газойль;
6 — легкая фракция вакуумной перегонки;
7 — бензин каталитического крекинга;
8 — легкий газойль каталитического крекинга;
9 — тяжелый газойль каталитического крекинга.

Резюме. С точки зрения технологии, установку каталитического крекинга можно условно изобразить на общей технологической схеме нефтеперерабатывающего завода как некий ящик с входящим сырьем и выходящими продуктами. До данного момента мы успели рассмотреть ректификацию сырой нефти, вакуумную перегонку и каталитический крекинг. На рисунке 6.5 показано, как все это выглядит в комплексе. Кроме того, на этом рисунке приведены сокращения, которые мы будем использовать в дальнейшем.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Заполните пропуски:

а. Установка каталитического крекинга включает два циркулирующих потока. В одной части установки это ________________, а в другой —__________________.

б. На поверхности отработанного катализатора откладывается__________________. В процессе регенерации он удаляется за счет реакции с___________________с образованием___________________и__________________.

в. Задача каталитического крекинга — превращение __________________в__________________.

г. Сырье каталитического крекинга обычно поступает с установок______________________и___________________.

д._____________________содержатся в крекинг-газе, но не содержатся в потоках насыщенного газа.

е. Остаток от фракционирования продуктов каталитического крекинга называется____________________и обычно _____________________за счет смешивания с сырьем.

2. Используйте условия и ответы из предыдущих глав, а также данные по выходам продуктов, приведенные в этой главе. Предположим, что сырьем для крекинга является вся верхняя фракция, полученная с установки вакуумной перегонки, и весь прямогонный тяжелый газойль (фракция между прямогонным легким газойлем и остатком, идущим на вакуумную перегонку). Сколько легкого крекинг-газойля будет получено на установке каталитического крекинга?

3. Признаком того, какими сложными могут быть операции нефтепереработки, является число возможных способов, которыми можно изменить объемы потоков. Назовите шесть способов увеличения объема легкого крекинг-газойля.

VII
ГАЗОФРАКЦИОНИРУЮЩИЕ УСТАНОВКИ

..и отделит одних от других,
как пастырь отделяет овец от козлов
Евангелие от Матфея, 25:32

Почти все установки на заводе производят в некотором количестве бутан и более легкие углеводородные газы. Переработка газа — не особенно красочная операция, возможно, поэтому в этой области используются такие экзотические названия, как, например, «тощее» масло, «жирное» масло,* «губчатое» масло, разделительный абсорбер и т.д. Вся система называется газофракционирующей установкой (ГФУ).

На современном заводе, располагающем комплексом разнообразных процессов, потоки углеводородных газов со всех установок направляются предварительно на газофракционирование. Каждый из выходных потоков имеет свое назначение. Газофракционированию обычно предшествуют процессы очистки (в основном, от сернистых соединений) и осушки газов. — Прим. ред.

Установка фракционирования насыщенного газа

Газы, образующиеся в большинстве процессов, содержат только *насыщенные соединения:* метан, этан, пропан, бутаны (н-бутан и изобутан) и иногда водород. Слово *насыщенные* означает углеводороды, не содержащие двойных

* Такие оригинальные названия используются нефтепереработчиками в Соединенных Штатах. В России те же самые продукты называются иначе — отбензиненное абсорбционное масло и насыщенное абсорбционное масло. — *Прим. перев.*

связей. Это значит, что все атомы углерода в их молекулах насыщены атомами водорода. Такие газы направляются на *ГФУ насыщенного газа.* Другой тип газовой смеси содержит также олефины (этилен, пропилен и бутилены). Такая смесь направляется на *ГФУ крекинг-газа.* Переработка водорода и сероводорода требует специфических операций, которым посвящена отдельная глава (глава XV).

Разделение газов на компоненты представляет собой значительно более трудную задачу, чем разделение сырой нефти. Вспомните, что каждый из этих газов является индивидуальным химическим соединением и имеет свою температуру кипения (табл. 7.1). Таким образом, никаких хвостов или нечеткого разделения на этот раз быть не должно. Поэтому ректификационные колонны для разделения газов содержат огромное число тарелок, а орошение и повторное испарение производятся многократно.

Таблица 7.1. Некоторые свойства низкокипящих фракций

Соединение	Брутто-формула	Т. кипения* °C (°F)	Плотность** lbs/gal. (г/см^3)
Водород	H_2	−253 (−423)	—
Метан	CH_4	−161 (−258)	2,5 (0,3)
Этан	C_2H_6	−88 (−127)	2,97 (0,35)
Этилен	C_2H_4	−103 (−155)	3,11 (0,37)
Пропан	C_3H_8	−42 (−44)	4,23 (0,5)
Пропилен	C_3H_6	−48 (−54)	4,37 (0,52)
Изобутан	C_4H_{10}	−11,7 (11)	4,69 (0,56)
н-Бутан	C_4H_{10}	−0,5 (31)	4,87 (0,58)
Изобутилен	C_4H_8	−6,7 (20)	5,01 (0,6)
н-Бутилены			
Бутен-1	C_4H_8***	−6,1 (21)	5,01 (0,6)
транс-Бутен-2	C_4H_8	1,1 (34)	5,09 (0,61)
цис-Бутен-2	C_4H_8	3,9 (39)	5,23 (0,63)

* При атмосферном давлении.

** При атмосферном давлении и 15,5°C (60°F).

*** Существует три различных н-бутилена, все имеют одинаковую формулу C_4H_8, но разные структуры и разные свойства.

Другая сложность связана с зависимостью температуры кипения от давления. Здесь ситуация противоположна ситуации при вакуумной перегонке. Чтобы часть газовой смеси превратилась в жидкость — что принципиально для разгонки — нужно либо сильно охладить смесь (см. табл. 7.1), либо значительно увеличить давление. Обычно делают и то, и другое.

Насыщенный газ, выходящий с установок и поступающий на фракционирование, проходит следующие стандартные операции:

1. *Сжатие.* Газы, находящиеся при низком давлении, сжимают до давления 200 psi (14,06 атм).

2. *Разделение фаз.* При высоком давлении некоторые газы сжижаются, и их можно отделить в сепараторе.

3. ***Абсорбция*** (поглощение). Оставшиеся газы под высоким давлением направляются в *разделительный абсорбер* (поглотитель). На верхнюю тарелку абсорбера подают нафту, которая просачивается вниз по колонне. По дороге она собирает (абсорбирует) большую часть пропана и бутана, оставшихся в газовой фазе. Нафту, собравшую эти газы, называют *насыщенным абсорбционным маслом.* Соответственно нафта, которую подают в верхнюю часть колонны для абсорбции пропана и бутана, называют *отбензиненным абсорбционным маслом* (Вы помните, что американцы называют их «жирное» масло и «тощее» масло) (рис. 7.2).

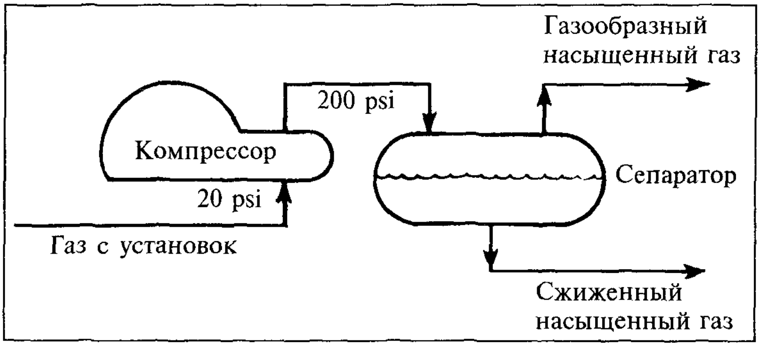


Рис. 7.1. Сжатие и разделение фаз.

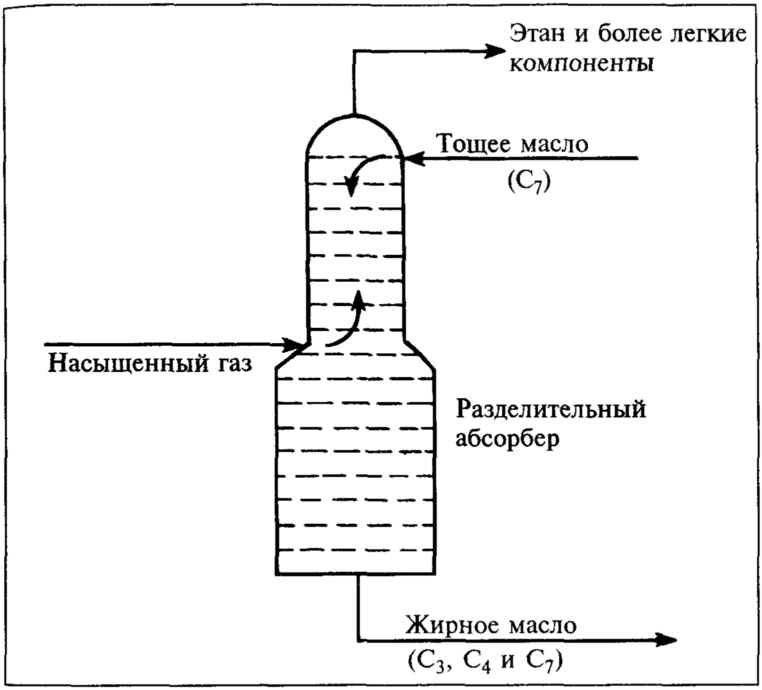


Рис. 7.2. Абсорбция.

4. *Дебутанизация* (отделение бутана). Обогащенное (жирное) масло поступает в следующую колонну, которую называют дебутанизатором. В этой колонне пропан и бутан отделяются от нафты. Поскольку нафта начинает кипеть при температуре около 80°C (180°F), а бутан кипит приблизительно при 0°C (32°F), то они довольно легко разделяются (рис. 7.3), гораздо легче, чем бутан и пропан отделяются от этана в ректификационной колонне. Жидкая фракция из сепаратора также направляется в дебутанизатор.

5. *Депропанизация* (отделение пропана). Смесь углеводородов C_3—C_4 разделяют в высокой колонне, где пропан уходит как верхняя фракция.

6. *Деизобутанизация* (отделение изобутана). В этой колонне разделяют бутаны. Так как точки кипения н-бутана

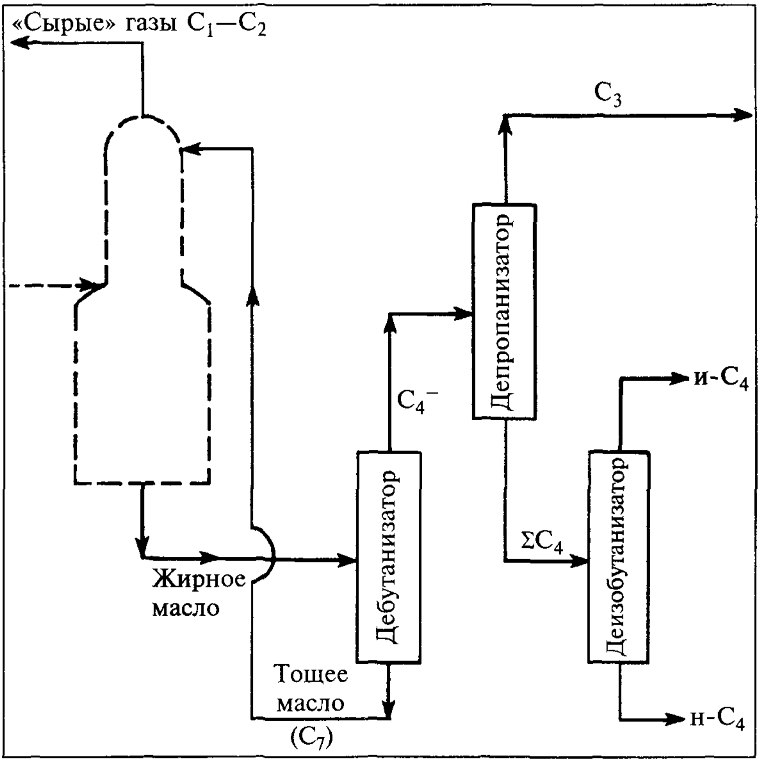


Рис. 7.3. Отделение бутана, пропана и изобутана

и изобутана очень близки, то эффективное разделение требует большого количества тарелок Деизобутанизатор обычно — самая высокая колонна на ГФУ

7 *Губчатая абсорбция* Когда отбензиненное масло (тощий абсорбент) подается во фракционирующий абсорбер, возникает дополнительная проблема Некоторые компоненты этого масла, обычно гептан (C_7H_{16}) и октан (C_8H_{18}), испаряются и поднимаются вверх вместе с более легкими компонентами (C_1—C_2) Чтобы извлечь эти вещества, верхний погон подается в нижнюю часть дополнительной абсорбционной колонны, а очередное более тяжелое «тощее» масло, которое на этот раз называется *губчатое масло,* подается сверху Головной погон в

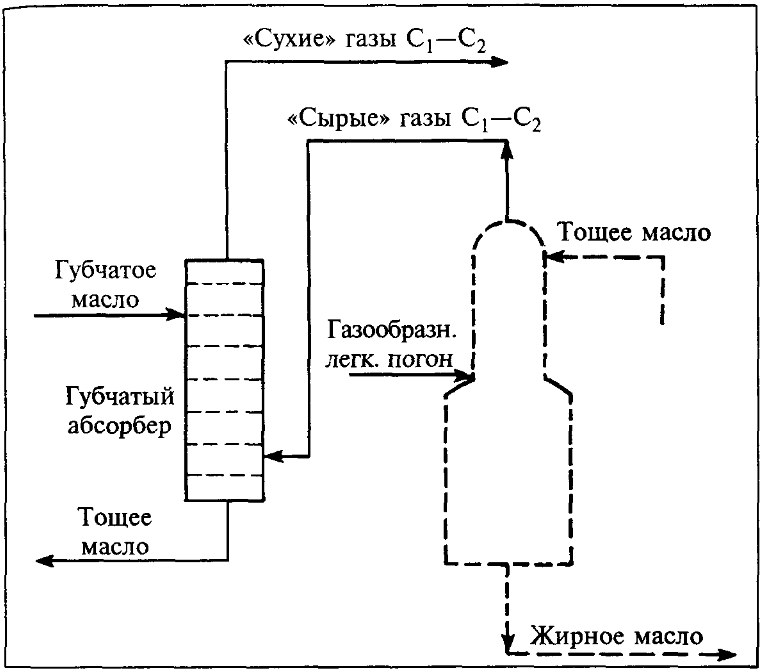


Рис. 7.4. Губчатая абсорбция.

этом случае — в основном сухой газ, состоящий из углеводородов C_1—C_2, а остаток — это, в основном, тощее масло, как показано на рисунке 7.4.

Фракцию C_1—C_2 обычно не разделяют, а используют на нефтеперерабатывающем заводе как топливо. Однако иногда этан может потребоваться как сырье на химическом заводе, и тогда проводят деэтанизацию смеси C_1—C_2 в дополнительной колонне.

На рисунке 7.5 показаны все стадии разделения насыщенного углеводородного газа.

Назначение

Зачем нужно разделять все эти газы? Дело в том, что каждый из них нашел свою собственную область приме-

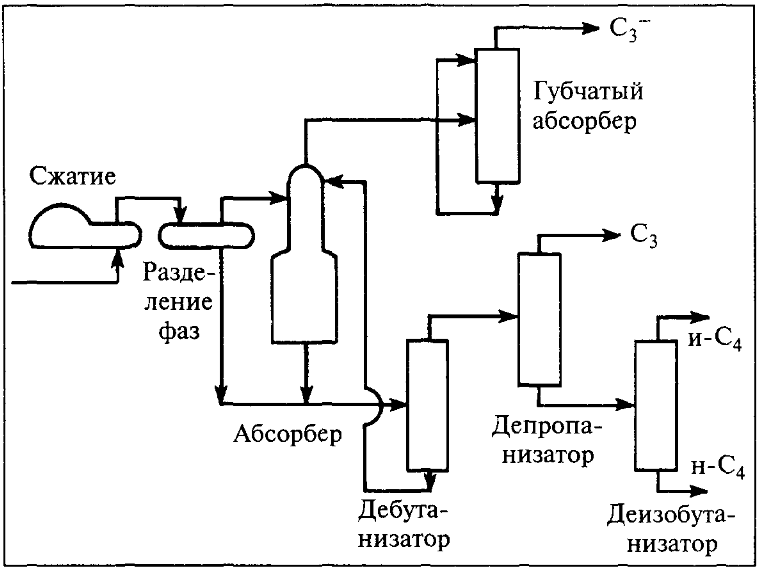


Рис. 7.5. Установка фракционирования насыщенного газа

нения в нефтеперерабатывающей промышленности. Поэтому наибольшая эффективность переработки нефти может быть достигнута, только если все компоненты используются по назначению.

Изобутан. Практически полностью применяется как сырье для алкилирования и изредка — как компонент при получении компаундированного автомобильного бензина.

н-Бутан. Почти полностью используется как компонент автомобильного бензина. Благодаря высокой летучести, он полезен для запуска двигателей в холодную погоду, при этом он остается в бензине в растворенном виде и почти не испаряется. Некоторое количество н-бутана используется как химическое сырье или как топливо.

Пропан В США пропан является основным компонентом сжиженного нефтяного газа (LPG). Примерно 10% LPG, поступающего в продажу, состоит из бутана или является пропан-бутановой смесью. Пропан как топливо

обладает некоторыми уникальными свойствами, полезными для многих областей применения. Он может быть сжижен при разумных температурах и давлениях, что делает удобной его транспортировку, особенно в автоцистернах. При обычных температурах пропан легко испаряется, поэтому его удобно сжигать в газовых плитах, домашних печах и т.д. Пропан также часто используется как химическое сырье.

Этан. Единственная область применения этана, ради которой его и отделяют при нефтепереработке, — это использование в качестве химического сырья (см. главу XVIII «Производство этилена»). Во многих случаях этан оставляют вместе с метаном.

Метан. Нефтепереработчики ненасытны в отношении топлива. Метан с удовольствием сжигают в печах на всех установках нефтеперерабатывающего завода, а также в заводских печах для получения перегретого водяного пара.

Установка фракционирования крекинг-газа

Газовые смеси, выходящие с установки каталитического крекинга или других видов крекинга, содержат олефины: этилен, пропилен и бутилены. Этилен обычно не отделяют от общей фракции C_1—C_2, которую отправляют в *топливную систему завода.* Его можно отделить, если он требуется как химическое сырье.

На нефтеперерабатывающем заводе пропилен и бутилены обычно подают на *установку алкилирования.* Для удобства туда же направляются парафины — пропан и бутан, и уже там их отделяют (глава VIII). Возможно также полное разделение компонентов таким же образом, как разделяют компоненты насыщенного газа.

Водород

На нефтеперерабатывающем заводе имеется несколько процессов, потребляющих водород: гидрокрекинг и

несколько вариантов гидроочистки. Некоторые газовые смеси, в частности смесь, поступающая с установки риформинга, содержат большое количество водорода. Часто риформинг-газ подвергают сжатию после разделения, и на этой стадии получают *водородный концентрат,* который является смесью H_2 и CH_4 и может использоваться в качестве водородного сырья.

Дополнительные количества водорода при необходимости можно получить специально, если на заводе есть *установка для получения водорода,* которую иначе называют установкой для *конверсии метана с водяным паром* и которая будет обсуждаться в главе XV

Складское оборудование

Пришло время поговорить о довольно специфическом оборудовании, которое требуется для хранения нефтезаводских газов Вследствие летучести и низких температур кипения этих продуктов, их приходится хранить в сжиженном виде в специальных контейнерах под давлением.

Метан (и этан, который не направлен для использования как химическое сырье) обычно не хранят на нефтеперерабатывающем заводе, а направляют в топливную систему сразу после получения. Система снабжена *уравнительными баками,* которые могут накапливать некоторое количество газообразного метана на короткие периоды во время смены технологического режима. Кроме того, все эти *высокие факелы,* которые являются типичной принадлежностью нефтеперерабатывающего завода, помогают избавиться от кратковременного перепроизводства газа.

Пропан и бутаны (и иногда этан) можно хранить в стальных емкостях или подземных резервуарах.

Резервуары для хранения пропана и бутана имеют сферическую форму. Стальные емкости либо имеют форму *пули* (цилиндр с закругленными краями, лежащий на боку), либо также шарообразные. Закругленная форма выбрана для достижения оптимальной прочности (чтобы

резервуар выдерживал высокие давления) и минимальных финансовых затрат.

Подземное хранение обычно осуществляется одним из следующих двух способов: либо *в полости* в скальной, сланцевой или известковой породе, либо *в кувшине,* образовавшемся за счет вымывания соли в подземных соляных линзах, как показано на рисунке 7.6.

В первом случае, при хранении в полостях, пропан или бутан закачивается внутрь или выкачивается в сжиженном виде, а различие в объемах продукта компенсируется различным количеством паров, находящихся над жидкостью.

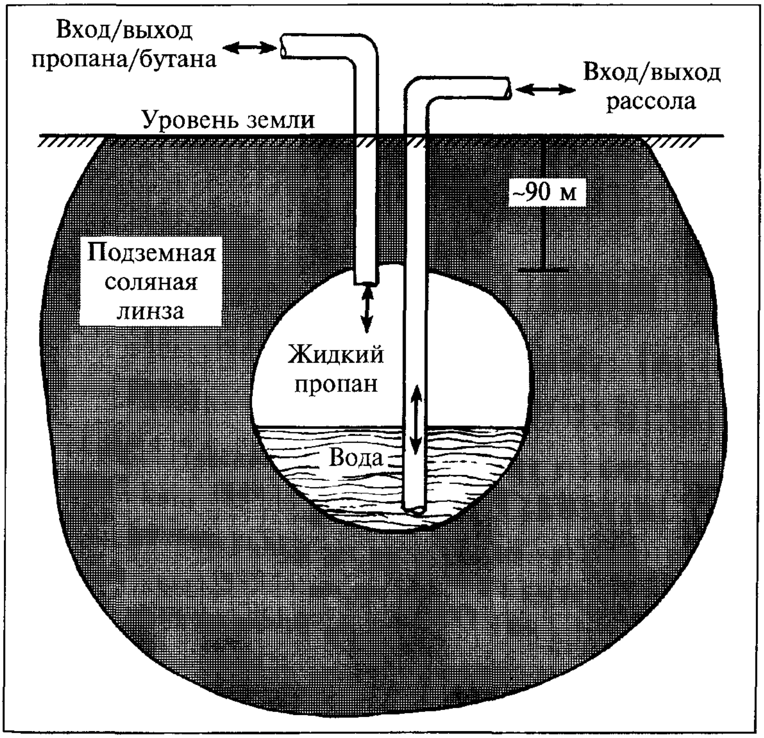


Рис. 7.6. Кувшин для подземного хранения пропана и бутана.

В случае соляной линзы подача внутрь и наружу осуществляется более необычным образом. В кувшине находится смесь пропана и соленой воды (рассола). Эти две жидкости, как и любая пара вода—масло, не смешиваются. Чтобы выкачать пропан наружу, внутрь закачивают дополнительное количество рассола, и он выталкивает пропан. Когда нужно наполнить кувшин, пропан закачивают внутрь, и он выталкивает рассол — обычно в специальный бассейн.

Преимуществом такого способа хранения является возможность расширить резервуар. Если вместо раствора соли в кувшин закачать чистую воду, то дополнительное количество соли из стенок линзы перейдет в раствор, и таким образом размер резервуара увеличится без дополнительных затрат. Конечно, эту операцию можно производить лишь до определенных пределов, чтобы не вызвать разрушения резервуара.

Другим преимуществом этого способа является стоимость самой конструкции. Кувшины в соляных линзах обходятся значительно дешевле, чем сооружение полостей в горной породе, а это в свою очередь дешевле, чем возведение стальных резервуаров. К сожалению, в США природа создала доступные соляные линзы и подходящие скальные, сланцевые и известковые породы только в нескольких регионах.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Заполните пропуски:

а. Два типа газофракционирующих установок называются установка фракционирования______________и установка фракционирования_________________.

б. Нафта, которая используется для захвата более тяжелых газов во фракционирующем абсорбере, называется_________________________. Тощее масло, набравшее жидкость, называется__________________________.

в. Смесь, которая может использоваться для поглощения значительной доли некоторых компонентов из другой смеси, называется______________________________.

2. Укажите обычные области применения для каждого из перечисленных нефтепродуктов

Метан	
Этан	Гидроочистка
Пропан	Компаундирование автомобильного бензина
н-Бутан	Топливо для нефтеперерабатывающего завода
Изобутан	Сырье для алкилирования
Пропилен	Химическое сырье
Бутилен	Топливо, поступающее в продажу
Этилен	
Водород	

3. Нарисуйте систему ректификационных колонн, которые могут быть использованы для разделения крекинг-газа на C_2 и более легкие газы, пропан, пропилен, н-бутан, изобутан и бутилен. Используйте таблицу 7.1, в которой приведены точки кипения каждого компонента. Предполагается, что в каждой колонне один погон отделяется от остатка, и никаких боковых выходов нет. Какая специфическая проблема возникнет при разделении бутана и бутилена?

4. Изобразите технологическую схему входящих и выходящих потоков для установок, которые были рассмотрены до сих пор: ректификационная колонна для сырой нефти, колонна вакуумной перегонки, установка каталитического крекинга и установка газофракционирования.

VIII
АЛКИЛИРОВАНИЕ

Вопят они, что жаждут разделенья,
Моя же в жизни цель— объединенье.

Роберт Ли Фрост. «Двое бродяг в плохую погоду...»

После того как был придуман каталитический крекинг, ученые обратили внимание на образующиеся при этом легкие фракции. Главная задача состояла в том, чтобы по возможности увеличить количество бензиновой фракции. Однако пропилен и бутилен имеют слишком низкие температуры кипения и не остаются в бензине в растворенном состоянии. Поэтому был разработан процесс, обратный крекингу, который называется ***алкилирование,*** и суть которого состоит в превращении небольших молекул в крупные.

Химическая реакция

Для химика термин «алкилирование» относится к целому ряду реакций, однако для технолога-нефтепереработчика алкилирование означает взаимодействие пропилена или бутилена с изобутаном с образованием изопарафинов, которые называются ***алкилатом*** (рис. 8.1).

Изменение объема в этом процессе противоположно тому, что мы наблюдали при крекинге, а именно, объем заметно уменьшается. Если в процессе участвует пропилен, то 1 баррель (159 л) пропилена и 1,6 барреля (254,4 л) изобутана дают на выходе 2,1 барреля (334 л) продукта алкилирования, а в случае бутилена — 1 баррель (159 л) бутилена и 1,2 барреля (191 л) изобутана превращаются в 1,8 барреля (286 л) продукта. Как и при крекинге, масса исходных веществ равна массе продуктов, изменяется только плотность.

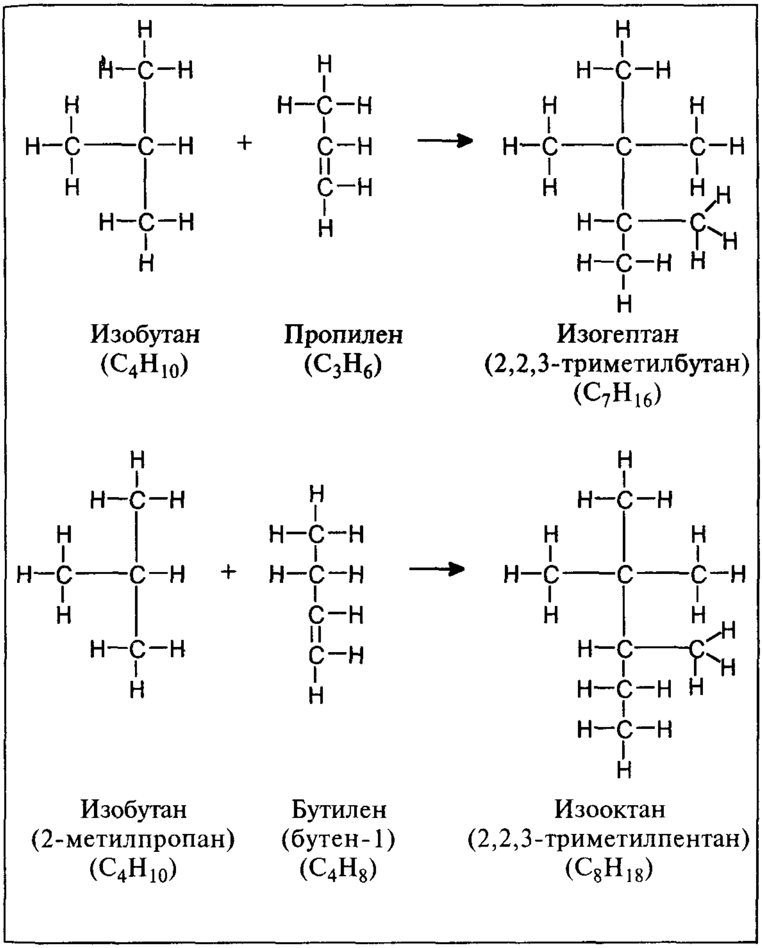


Рис. 8.1. Алкилирование пропилена и бутилена (бутена-1).

Технологический процесс

Изобутан и олефины могут взаимодействовать между собой при высоком давлении. Однако такой вариант алкилирования требует очень дорогого оборудования. Как и для многих других процессов, для алкилирования были

подобраны *катализаторы,* которые ускоряют процесс и позволяют упростить технологическое оборудование. В качестве катализаторов обычно используют *серную* или *фтористоводородную* кислоту. Процессы, проводимые в присутствии этих кислот, в основном сходны между собой, но сернокислое алкилирование имеет гораздо более широкое распространение в промышленности, поэтому здесь мы будем обсуждать только этот вариант.

Установка алкилирования состоит из семи основных узлов, которые показаны на рисунке 8.2. Это — холодильный аппарат, реакторы, узел отделения кислоты, узел щелочной промывки и три ректификационных колонны.

Холодильный аппарат. Алкилирование в присутствии серной кислоты протекает наиболее эффективно при температурах 4—5°С (40°F). Таким образом, олефиновое сырье (поток пропан-пропиленовой и/или бутан-бутиленовой смеси с установки крекинга) смешивают с потоком изобутана и с серной кислотой и подают в холодильную

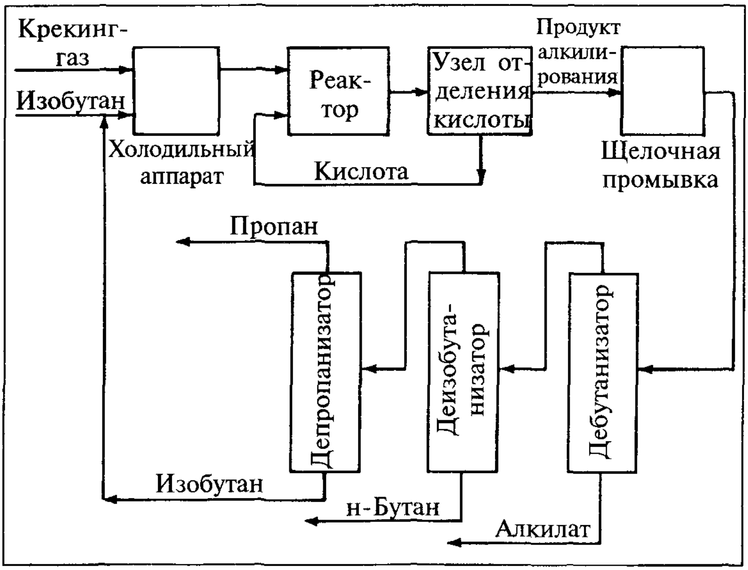


Рис. 8.2. Установка алкилирования.

установку. Последняя работает при повышенном давлении (3—12 атм), чтобы вещества находились в сжиженном виде. В некоторых случаях охлаждение осуществляется непосредственно в реакторе.

Реакторы. Реакция алкилирования протекает достаточно медленно и требует около 15—20 минут, поэтому реакционная смесь проходит через целую систему больших реакторов. Общий объем реакторов столь значителен, что при однократном проходе через систему каждая молекула достаточно долго (приблизительно 15—20 минут) остается в реакционной зоне. При прохождении через реакторы жидкость периодически перемешивается, что обеспечивает хороший контакт между олефинами, изобутаном и кислотой и, соответственно, эффективное протекание реакции.

Узел отделения кислоты. Затем жидкость поступает в сосуд без перемешивания, в котором кислота и углеводороды отделяются друг от друга как вода и масло. Углеводороды поднимаются вверх, а кислота опускается на дно. После этого кислоту снова возвращают в процесс. Узел отделения кислоты называют также *кислотным отстойником.*

Узел щелочной промывки. После отделения катализатора углеводороды все же содержат следы кислоты, поэтому их обрабатывают *едким натром* в специальном сосуде. Едкий натр действует на углеводород так же, как Alka-Seltzer действует на Ваш желудок при несварении — то есть нейтрализует кислоту. Вредные эффекты таким образом устраняются, и получается смесь углеводородов, готовая к разделению.

Ректификационные колонны. В трех стандартных ректификационных колоннах алкилат отделяется от насыщенных газообразных углеводородов. Изобутан при этом возвращается в процесс.

Выходы продуктов

Процесс алкилирования сопровождается рядом *побочных реакций,* некоторые из которых являются в большей

или меньшей степени нежелательными. Поскольку в системе формируются и реагируют разнообразные молекулы, то образуются небольшие количества пропана, бутана и пентана, что не так плохо. Однако наряду с этим получается большое количество *смолы* — вязкого коричневого вещества, представляющего собой сложную смесь углеводородов. Эта смола обычно оседает вместе с кислотой и удаляется во время регенерации кислоты, перед тем как та будет снова направлена в процесс.

Ниже приведен объемный материальный баланс по пропиленовому и бутиленовому сырью.

	Объемный баланс	
	пропилен	бутилен
Сырье:		
Пропилен	1,0	—
Бутилен	—	1,0
Изобутан	1,6	1,2
Всего:	2,6	2,2
Продукты:		
Пропан	0,3	—
н-Бутан	—	0,1
Алкилат	1,8	1,7
Всего:	2,1	1,8

Однако баланс по введенному в процесс сырью и выходам продуктов не показывает, какая часть пропана и н-бутана выходит из реактора в неизменном виде. На самом деле установка алкилирования обеспечивает утилизацию значительных количеств индивидуальных пропана и бутана. Если эта установка по той или иной причине остановлена, поток пропан-пропиленовой смеси обычно направляется в топливную систему, и производство LPG (сжиженного нефтяного газа) значительно сокращается.

Параметры процесса

Оператор установки алкилирования должен **контролировать несколько** основных параметров **процесса, что-**

бы не допустить побочных реакций. Последние могут ухудшить качество алкилата и привести к снижению октанового числа продукта и его цветового индекса и к повышению давления насыщенного пара.

Температура реакции. При понижении температуры серная кислота становится более вязкой и плохо смешивается с сырьем. В результате олефины не вступают в реакцию полностью. Повышение температуры приводит к образованию других продуктов, помимо изогептана и изооктана, что снижает качество алкилата.

Концентрация кислоты. Кислота, циркулирующая в системе, неизбежно разбавляется водой, которая поступает вместе с олефинами, и, кроме того, в нее попадают смолы. Когда концентрация кислоты снижается от 99% до 89%, кислоту сливают и направляют в узел регенерации.

Концентрация изобутана. В присутствии избытка изобутана процесс более эффективен. Обычно технологическая схема содержит систему для рециркуляции изобутана. Отношение изобутан : олефин колеблется от 5 : 1 до 15 : 1.

Объемная скорость подачи олефина. Качество получаемого алкилата может меняться в зависимости от времени пребывания свежей порции олефинового сырья в реакторе.

Резюме. Что мы должны знать об алкилате? Во-первых, он имеет высокое октановое число. Во-вторых, он характеризуется низким давлением насыщенного пара. Поскольку мы еще не обсуждали получение автомобильного бензина, такие понятия, как октановое число и давление насыщенного пара, по-видимому, имеют для Вас мало смысла. Пока достаточно сказать, что эти качества полезны для компонентов бензина, и в этом и состоит основная идея алкилирования: превращение малоценных газообразных компонентов крекинг-газа в ценные компоненты бензина.

Установку алкилирования можно схематически представить как систему, имеющую на входе пропилен, бутилен и изобутан, а на выходе — алкилат, наряду с пропаном и н-бутаном. Чтобы Вы могли оценить место алкили-

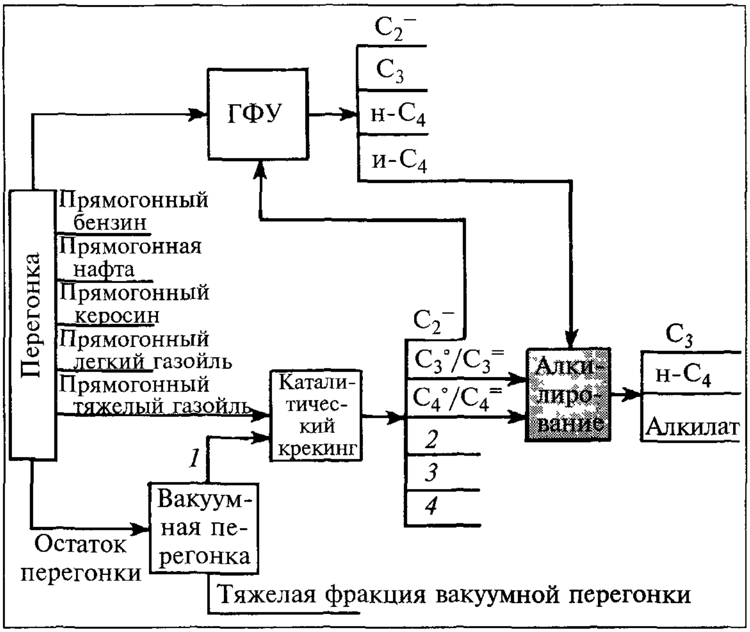


Рис. 8.3. Процессы нефтепереработки.

1 — легкая фракция вакуумной перегонки;
2 — крекинг-бензин;
3 — легкий крекинг-газойль;
4 — тяжелый крекинг-газойль.

рования в общей системе нефтепереработки, на рисунке 8.3 показаны узлы нефтеперерабатывающего завода, которые мы рассмотрели выше, а также узел алкилирования. Удивительно, как быстро наша схема усложняется.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Вставьте пропущенные слова.

а. Алкилирование — это процесс, обратный____________.

б. Катализатором алкилирования является __________ либо__________, в зависимости от выбранных условий.

в Пять основных узлов установки алкилирования — это"

г Алкилат состоит в основном из двух изопарафинов, а именно________________и_______________.

д. За счет высокого__________________________________и низкого__________________________________, алкилат представляет собой ценный _________________

2. Крекинг-газ, поступающий на установку алкилирования, имеет следующий состав:

Пропан	0,15
Пропилен	0,25
Изобутан	0,10
н-Бутан	0,20
Бутилены	0.30
	1,00

Если общий объем газа составляет 3000 бар./сут, а выходы продуктов алкилирования соответствуют приведенным в этой главе, какой объем изобутана с установки ГФУ насыщенного газа потребуется для процесса? Какие продукты и в каком количестве будут получены?

IX
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

Ничто так не требует реформирования,
как привычки других людей.

Марк Твен. «Простофиля Вильсон»

Установки каталитического риформинга являются в настоящее время почти обязательным звеном нефтеперерабатывающего завода. Назначение этого процесса — получение высокоароматизированных бензиновых дистиллятов, которые используются в качестве высокооктанового компонента или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов. — Прим. ред.

Третье поколение процессов нефтепереработки было вызвано к жизни повышением требований рынка к качеству бензина. При этом качество бензина, как правило, определяется его октановым числом, которое мы будем обсуждать только в главе XII «Компаундирование бензина». В 50-е и 60-е годы погоня за октановым числом была доминирующим фактором в торговле бензином. Каталитический риформинг был предложен как один из способов увеличения октанового числа. Чтобы понять эту главу, полезно иметь условную закладку на главе V, посвященной химическому составу нефти.

Химические реакции

В отличие от процессов, которые мы обсуждали до сих пор, в процессе каталитического риформинга температуры кипения веществ меняются очень незначительно. Изменение касается, в основном, *химического состава.*

Сырьем для каталитического риформинга является, в основном, прямогонная нафта и реже дистилляты вторичного происхождения, например, бензин термического крекинга, коксования и гидрокрекинга. Эти фракции обычно содержат высокие концентрации парафинов и нафтенов. В процессе каталитического риформинга многие из этих компонентов превращаются в ароматические соединения, которые имеют гораздо более высокие октановые числа.

Ниже приведено типичное изменение состава нафты в этом процессе:

	Объемный %	
	Сырье	Продукт
Парафины	50	35
Олефины	0	0
Нафтены	40	10
Ароматика	10	55

При этом происходят в основном следующие полезные химические реакции:

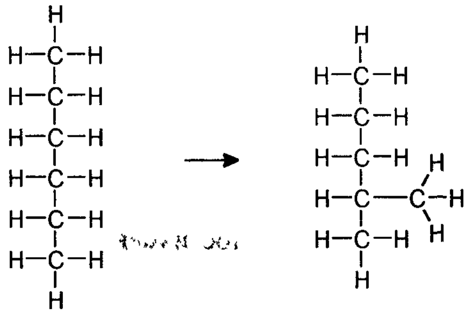
1. Парафины превращаются в изопарафины (реакция изомеризации).
2. Парафины превращаются в нафтены (реакция циклизации).
3. Нафтены превращаются в ароматику (реакция дегидрирования).

Протекают также некоторые побочные реакции:

1. Часть парафинов и нафтенов подвергается крекингу, превращаясь при этом в углеводородные газы.
2. Часть нафтенов и ароматических углеводородов теряет боковые цепи, которые при этом также превращаются в углеводородные газы.

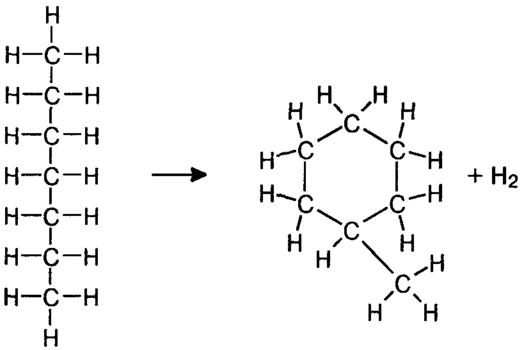
Самый важный момент, который следует запомнить, — это то, что *парафины и нафтены превращаются в ароматические соединения и некоторые изомеры,* как показано на рисунке 9.1.

Парафины в изопарафины



н-Гексан Изогексан (2-метилпентан)

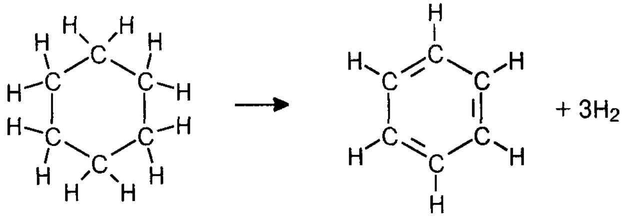
Парафины в нафтены



н-Гептан Метилциклогексан

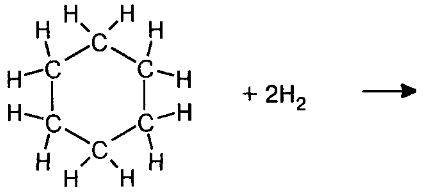
Рис. 9.1. Химия риформинга.

Нафтены в ароматику

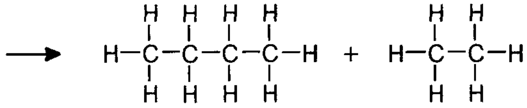


Циклогексан Бензол

Крекинг до углеводородных газов

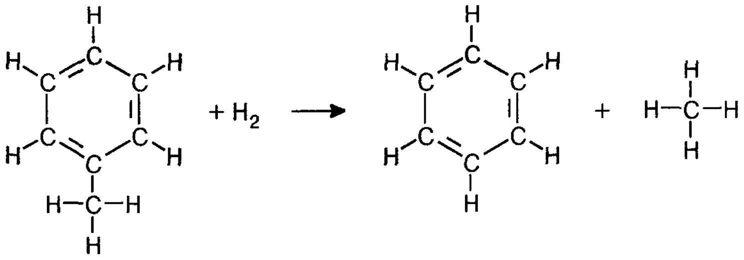


Циклогексан



Бутан Этан

Отрыв боковых групп от ароматики с превращением в газы (дезалкилирование)



Толуол Бензол Метан

Оборудование

Вы можете подумать, что для осуществления этих сложных превращений используется какое-нибудь необыкновенное оборудование. На самом деле нужен *необычный катализатор,* который на этот раз состоит из оксида алюминия (Al_2O_3), силикагеля (SiO_2) и платины (Pt). Платины требуется не так уж мало (на несколько миллионов долларов для одной риформинг-установки), поэтому катализатор заслуживает большого внимания.

Существует несколько способов приведения углеводородного сырья в контакт с катализатором. Здесь мы рассмотрим вариант, который называется процесс с *неподвижным слоем катализатора,* так как в этом случае углеводороды просачиваются сквозь слой катализатора, находящийся в реакторе.

Для наиболее эффективного протекания каждой из реакций, изображенных на рисунке 9.1, требуются разные условия работы установки, то есть разные давления, температуры и продолжительности пребывания сырья в реакторе. Поэтому используют три последовательных реактора (рис. 9.2), и каждый из них выполняет свою работу. Давление в реакторах — 200—500 psi (14—35 атм), а

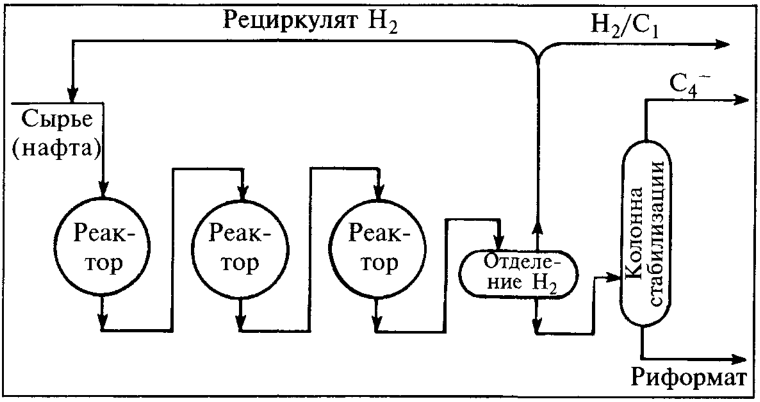


Рис. 9.2. Каталитический риформинг.

температура - 480-520°C (900—975°F). Реакторы обычно имеют характерную сферическую форму.

Сырье сжимают до определенного давления, нагревают и подают в первый реактор, где оно просачивается сквозь слой катализатора и выходит из нижней части реактора. Эта процедура повторяется еще дважды в двух последующих реакторах. Затем продукт пропускают через холодильник, где большая его часть сжижается. Сжижение нужно для того, чтобы отделить богатый водородом газ и направить его на рециркуляцию. Это довольно важный момент, которому стоит посвятить несколько слов.

Водород является важным побочным продуктом каталитического риформинга. Взгляните еще раз на химические реакции. Большинство из них сопровождается выделением водорода, потому что в ароматических углеводородах его меньше, чем в парафинах или нафтенах. Но водород здесь же и потребляется. Его нужно подмешивать к сырью, чтобы в реакторах постоянно сохранялась его высокая концентрация. В этом случае атомы углерода не осаждаются на катализаторе, как при каталитическом крекинге. Вместо этого углерод реагирует с водородом с образованием углеводородных газов.

Вернемся к оборудованию. Поток водорода частично направляется на установку газофракционирования, а частично возвращается в процесс. Жидкий продукт из нижней части сепаратора направляется на разделение в *колонну стабилизации,* которая является не чем иным, как дебутанизатором (бутановой колонной). Нижняя фракция, *риформат* (или катализат) отделяется в этой колонне от углеводородных газов (до бутана), которые поднимаются вверх и направляются на ГФУ насыщенного газа.

Регенерация

Через некоторое время работы установки активность катализатора падает. Это приводит к снижению октанового числа риформата и уменьшению его выхода на единицу объема сырья.

Раньше установки **риформинга** останавливали для регенерации катализатора, но затем был разработан непрерывный режим, который осуществляется за счет добавления еще одного реактора. В любой момент времени три реактора находятся в работе, а четвертый — в режиме регенерации катализатора. Регенерация осуществляется путем подачи горячего воздуха, который удаляет с поверхности катализатора углерод, превращая его в соответствующие монооксид и диоксид. Для восстановления катализатора реактор нужно выводить из процесса всего на 30 часов; таким образом, процесс почти всегда ведется со свежим катализатором.

	Выход, % по объему	
	Свежий или восстановленный катализатор	Отработанный катализатор
H_2	2	2
C_1/C_2	2	3
C_3	2	3
изо-C_4	3	4
н-C_4	3	4
Риформат	88	84
(октановое число)	(94)	(92)

Несмотря на постоянную регенерацию, через определенный промежуток времени активность катализатора все же падает. При высоких температурах регенерации поры катализатора разрушаются. В результате каждые 2—3 года процесс приходится останавливать для замены катализатора.

Параметры процесса

Рычаги управления, которыми инженер может манипулировать на установке риформинга, — это температура, давление и время пребывания сырья в реакторе. Задача манипуляции состоит в соблюдении баланса между количеством продукта риформинга и его качеством. Со-

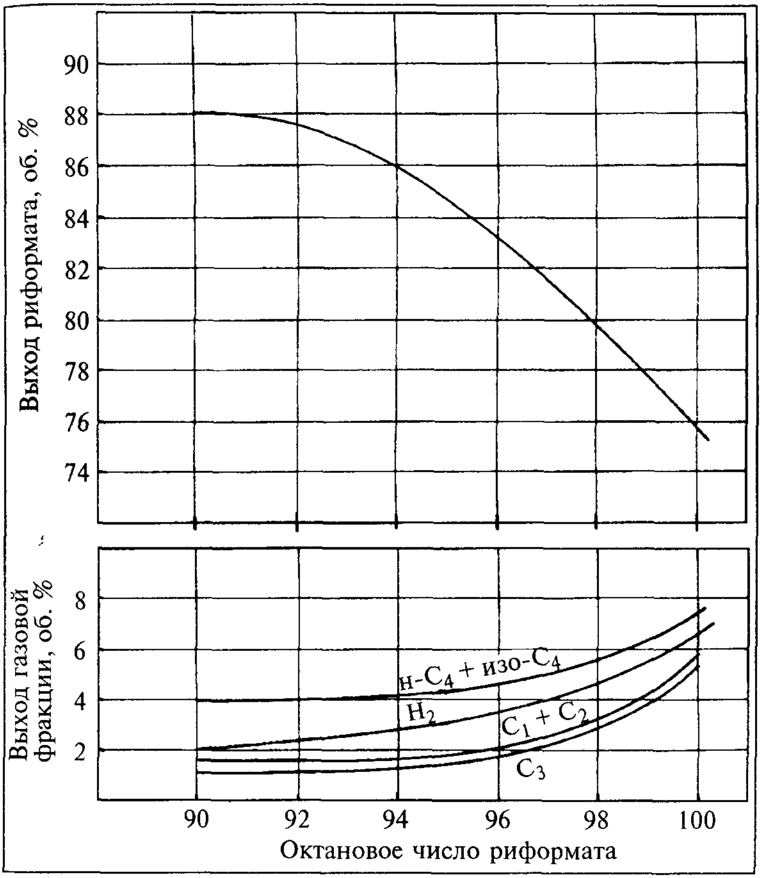


Рис. 9.3. Зависимость выхода риформата от его октанового числа.

отношение между этими двумя параметрами показано на рисунке 9.3: *при увеличении октанового числа выход продукта риформинга в объемных % снижается.* Соответственно увеличивается выход газообразных продуктов. Таким образом, процесс каталитического риформинга должен быть идеально согласован с операциями по компаундированию бензина и с работой других установок, где продуктами являются компоненты бензина.

Свойства бензино-лигроиновых фракций (нафты), используемых в качестве сырья, вернее их групповой состав, выраженный в содержании парафинов, олефинов, нафтенов и ароматики, также влияет на выход и качество продукта. Групповой анализ нафты является важным фактором в оценке качества сырой нефти.

Ароматика. Каталитический риформинг — основной источник бензола, толуола и ксилолов. Процесс выделения этих компонентов в индивидуальном виде будет рассмотрен отдельно в одной из последующих глав.

Резюме. Каталитический риформинг является важным процессом превращения бензинов с низким октановым числом в продукт с высоким октановым числом, который может быть использован как компонент автомобильного бензина. Групповой состав сырья смещается от парафинов и нафтенов в сторону ароматики и, таким образом, появляется возможность использовать высокие октановые числа ароматики. К сожалению, чем выше октановое число риформата, тем ниже его выход и тем больше образуется газов.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Заполните пропуски:

а. Основная цель каталитического риформинга — увеличение____________________нафты.

б. Дорогим компонентом катализатора риформинга является_____________________.

в. В продукте риформинга содержится больше___________, чем в сырье.

г. Важным побочным продуктом каталитического риформинга является__________________.

д. Другими побочными продуктами являются___________, __________________и__________________.

е. Чтобы предотвратить коксование катализатора, реакторы заполняют_______________.

ж. Признаками старения катализатора являются уменьшение____________________ **или** ____________________ продукта риформинга, а также увеличение выхода

2. Предположим, что объем сырья каталитического риформинга составляет 15 тыс. бар./сут, а условия работы подобраны так, чтобы получать продукт с октановым числом 91. Такой продукт стоит 100 центов за галлон, а фракция C_4^- стоит 50 центов за галлон. Увеличение октанового числа на единицу поднимает стоимость продукта на 1 цент. Есть ли смысл устанавливать более жесткий режим, чтобы увеличить октановое число? Используйте график, приведенный на рисунке 9.3. (Указание: оцените экономические показатели для октановых чисел 91, 95 и 100.)
3. Приведите по одному дополнительному примеру для каждого типа химических реакций, идущих в процессе риформинга.
4. В 60-е годы компания Шелл рекламировала использование продукта платформинга в составе своего премиального бензина. Что означает сокращение «платформинг»?
5. Изобразите схему нефтеперерабатывающего завода, включающую операции, которые мы рассмотрели до сих пор, в том числе каталитический риформинг.

X
УМЕНЬШЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОСТАТКА

Даже руины были уничтожены.
Марк Аней Лукан. «О гражданской войне»

При больших объемах нефтепереработки неизбежно образуются большие количества *кубового остатка.* В экономике США изменения потребности в бензине никогда не сопровождались соответствующими изменениями потребности в остаточном топливе. Даже сокращение количества прямогонного остатка за счет вакуумной перегонки не смогло установить соответствие между производимым и требуемым количеством остаточного топлива. Поэтому нефтепереработчики придумали несколько способов превращать остатки в легкие продукты. Еще в 1920 году большие количества нефтяного пека перерабатывались на *установке термического крекинга,* что значительно сокращало дисбаланс между бензином и остаточными фракциями. Развитие технологии в более поздние годы позволило сконструировать установки *коксования.* Эти процессы весьма схожи, и мы рассмотрим их здесь как наиболее распространенные способы уменьшения количества остаточных фракций.

Термический крекинг

В главе, посвященной вакуумной перегонке, Вы узнали о процессе, который был разработан, чтобы *избежать крекинга.* В этой главе Вы узнаете о процессе, специально задуманном, чтобы *вызвать крекинг* за счет повышения температуры. Разница в том, что во втором случае условиями процесса управляют.

Вспомните, что термическим крекингом называется распад молекул углеводорода с образованием меньших

молекул, обычно олефинов, так как в системе недостаточно водорода. Парафины с длинной цепью могут разорваться в любом месте. Циклические соединения обычно разрываются в месте присоединения боковой группы, если таковая есть. В результате, тяжелые продукты крекинга обычно имеют повышенное содержание олефинов, нафтенов и ароматики.

Сырьем для термического крекинга обычно является остаток вакуумной перегонки (пек), но иногда используются тяжелый крекинг-газойль и рециркулирующий газойль с установки крекинга.

Если продукты, поступающие на термический крекинг, сильно различаются по температурам кипения, то легкокипящее сырье не смешивают с высококипящим. Хотя на рисунке 10.1 эти потоки показаны вместе, в действительности каждый из них поступает в отдельную трубчатую печь, так как для легкокипящих продуктов требуются более жесткие условия (более высокие температуры). В печах сырье нагревается до температур в пределах 520—550°C (950—1020°F). Время пребывания сырья

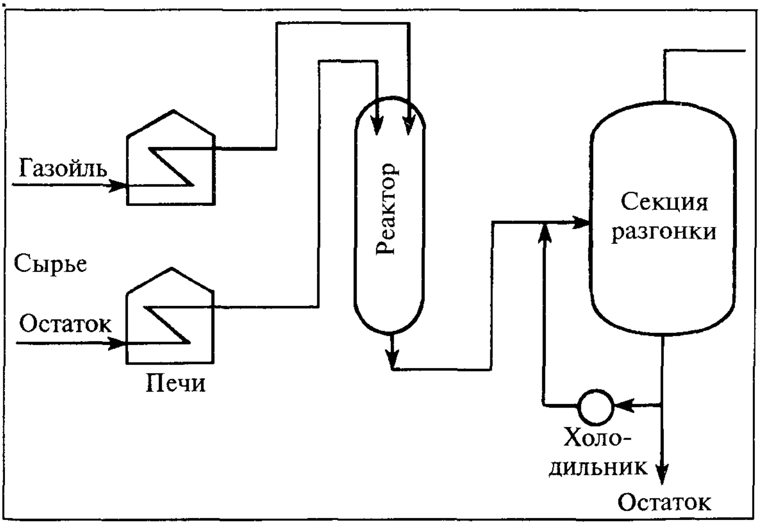


Рис. 10.1. Реакционный блок установки термического крекинга.

в змеевиках, проходящих через печи, поддерживают небольшим, чтобы там не происходили слишком глубокие химические превращения. В противном случае будет образовываться кокс, который быстро забьет (закоксует) змеевик, что может привести к остановке всего процесса. Затем нагретое сырье поступает в *реакционную секцию,* которая должна находиться под достаточно высоким давлением (около 140 psi или 10 атм), что способствует крекингу, но не коксованию.

На выходе из реактора продукт смешивается с более холодным рециркулирующим потоком, что останавливает процесс крекинга. Оба потока подаются в *секцию разгонки,* где легкокипящие продукты сразу поднимаются вверх, так как давление в этой секции понижено (как это происходит в колонне вакуумной перегонки прямогонного остатка). На дне остается тяжелый крекинг-остаток, часть которого направляется снова в реакционную камеру в качестве *рециркулята*; то, что остается, обычно используется как компонент *остаточного топлива.*

Легкокипящие продукты из верхней части секции разгонки подают в ректификационную колонну, которая показана на рисунке 10.2. Продукты C_4^- отправляют на *установку фракционирования крекинг-газа.* Бензин и нафту (лигроин) с установки термического крекинга используют как компоненты бензина либо направляют на установку риформинга. Газойль можно использовать как дизельное топливо или отправить на рециркуляцию.

Коксование

Коксование — это термический крекинг тяжелого нефтяного сырья в более жестких условиях, при котором в качестве одного из продуктов получается твердый остаток — кокс. После многих лет накопления информации о термическом крекинге стало достаточно ясно, что благодаря высоким температурам и очень высоким скоростям подачи сырья, коксообразования не происходит, пока сырье не выходит из узких змеевиков в печах в большой уравни-

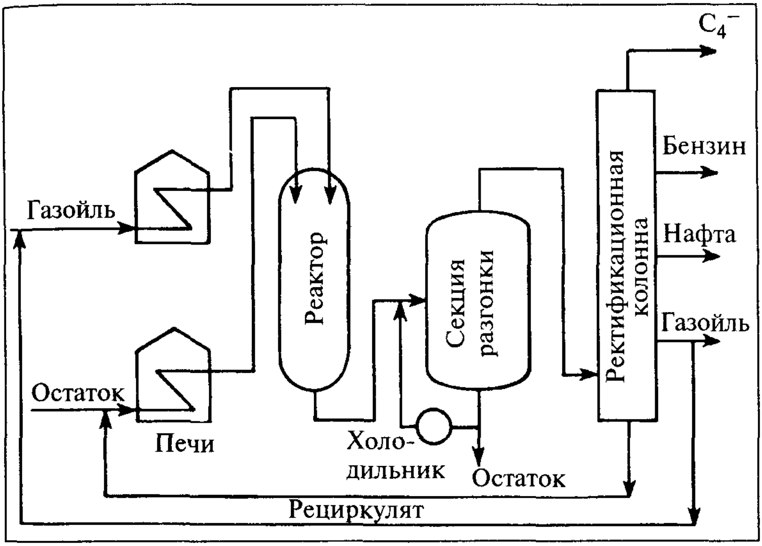


Рис. 10.2. Установка термического крекинга.

тельный резервуар. Если углеводородную смесь задержать в этой изолированной емкости, которая называется *коксовый барабан,* то можно провести управляемые процессы глубокого крекинга и коксования. Была разработана технология, которая позволяет эффективно проводить этот процесс, включив его в непрерывный режим крекинга. Хотя идея коксования проще, чем идея крекинга, в первом случае требуется более сложное оборудование, так как приходится иметь дело с коксом. Поскольку кокс — твердое вещество, то возникают дополнительные проблемы.

Сырье для коксования (то же, что и для крекинга) нагревают приблизительно до 540°C (~1000°F) и подают в нижнюю часть коксового барабана. Легкокипящие продукты крекинга поднимаются вверх и откачиваются из верхней части барабана. Высококипящие продукты остаются и, поскольку нагревание продолжается, разлагаются до кокса, который представляет собой твердое вещество, похожее на уголь. Пары из верхней части барабана направляют на ректификацию, так же, как и продукты термического крекинга.

Удаление кокса из барабана — отдельная проблема, так как он представляет собой твердую лепешку. В прежние времена реактор термического крекинга иногда *закоксовывался* в результате какого-либо нарушения технологического режима или аварии. Единственным способом вычистить кокс из реактора было послать туда рабочих в кислородных масках с отбойными молотками. Несомненно, что именно это сдерживало разработку производства кокса на нефтеперерабатывающих заводах.

В настоящее время *удаление кокса* — это ежедневная рутинная процедура, которая осуществляется подачей струи воды под давлением (около 2000 psi или 140 атм). Сначала в коксовой лепешке, находящейся в барабане, просверливается отверстие сверху вниз. Затем в отверстие опускают вращающийся стержень, в результате чего струя воды направляется в разные стороны. За счет высокого давления лепешка кокса разбивается на куски, которые вываливаются из нижней части колонны и по-

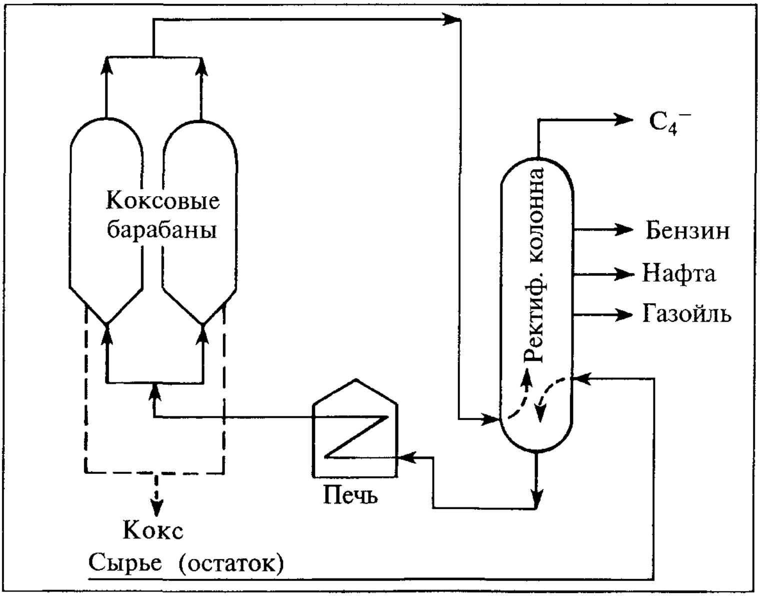


Рис. 10.3. Коксование.

падают в тележки или вагонетки для подвозки к месту хранения. Обычно барабаны работают в режиме 48-часового цикла: 24 часа барабан заполняется коксом, а переключение, охлаждение и удаление кокса занимают около 22 часов, в течение которых заполняется коксом соседний барабан.

Выходы. Продукты, выходящие с установок коксования и термического крекинга, чувствительны к условиям процесса, к которым прежде всего относятся температура в печах и свойства сырья. Область температур кипения, групповой состав и относительная плотность сырья обычно позволяют предсказать результаты процесса. В качестве примера рассмотрим результаты переработки остатка с установки вакуумной перегонки (полученного из Западно-Техасской сырой нефти) на установке термического крекинга, работающей в режиме максимального производства бензина, и на установке коксования.

	Термический крекинг	Коксование
Сырье	1,00	1,00
Продукты		
Кокс*		0,30
C_2^-	0,18	0,15
Пропан	0,05	0,01
Пропилен	0,07	0,01
Бутаны	0,04	0,02
Бутилены	0,06	0,04
Бензин	0,30	0,08
Нафта	0,15	0,15
Газойль	0,10	0,50
Остаток	0,20	—

* Весовые проценты, так как это не жидкость.

Таким образом, при термическом крекинге количество остатка уменьшается на 80%. В случае коксования остатка вообще нет, но образуется около 30% кокса, для которого нужен рынок сбыта. В обоих процессах образуются также бензин, нафта и газойль, но они низкого качества. Нафту часто перерабатывают на установке ката-

литического риформинга, а газойль — на установке гидрокрекинга. Но остаток исчезает, так что игра стоит свеч!

Кокс. О коксе полезно сказать несколько слов. Большая часть кокса, который выпускается нефтеперерабатывающим заводом, выглядит как губка и потому называется *губчатый кокс.* Основные области применения такого кокса — это производство электродов, получение карбида кальция и графита. Прочность губчатого кокса недостаточна для его использования в доменных печах для выплавки чугуна или в литейном производстве.

Вторая форма кокса — *игольчатый кокс,* который так называется из-за своих удлиненных микрокристаллов. Чтобы получить такой кокс, требуется особое сырье и более жесткие условия работы. По своему качеству такой вид кокса предпочтительнее в производстве электродов, чем губчатый кокс. В результате, игольчатый кокс значительно дороже, чем губчатый.

Кокс содержит некоторые количества воды и жидких углеводородов, поэтому перед использованием он должен быть высушен. Измельчение кокса с последующим нагреванием с целью удаления этих примесей называется *кальцинированием.*

Кроме того, кокс можно применять в качестве топлива на нефтеперерабатывающем заводе — точно таким же образом, как используется любое другое твердое топливо, например, каменный уголь.

Легкий крекинг (висбрекинг)

При переработке нефтяных остатков — полугудронов и гудронов — целевым продуктом обычно является котельное топливо, получаемое в результате снижения вязкости исходного остатка. Такой процесс неглубокого разложения сырья называется легким крекингом или висбрекингом. — Прим. ред.

Висбрекинг — это термический крекинг для бедных. Установка висбрекинга использует тяжелый остаток от процесса вакуумной перегонки, часть которого подвер-

гается в ней термическому крекингу. Продукт можно снова разделить на фракции, что приводит к уменьшению объема остатка. После этого к остатку добавляют для разбавления некий дистиллятный нефтепродукт *(разбавитель),* тогда остаток (пек) висбрекинга становится пригодным к применению в качестве остаточного (котельного) топлива. Количество дистиллята, добавляемого для разбавления, меньше, чем количество продуктов крекинга, выходящих с установки — таким образом, в целом, объем остаточного топлива снижается.

В качестве разбавителя можно брать тяжелый крекинг-газойль, рециркулирующий газойль или погон, полученный при разделении продуктов на этой же установке.

Висбрекинг напоминает термический крекинг, но отличается от последнего по интенсивности. Оборудование в этом случае проще, и весь процесс дешевле. С другой стороны, только 20—30% тяжелого остатка вакуумной перегонки подвергается трансформации.

Замечание. В нефтепереработке многих стран значительные количества тяжелого прямогонного газойля попадают в кубовый остаток. В США он был бы отделен как головной погон вакуумной перегонки и заменен сверхтяжелым крекинг-газойлем в качестве разбавителя.

Учитывая возможные источники остаточного топлива, уменьшение количества остатка может сводиться к вакуумной перегонке в сочетании с каталитическим крекингом, а не к термическому крекингу в сочетании с коксованием. Однако это будет именно уменьшение количества остатка, но не деструкция пека.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Заполните пропуски:

а. Основное различие между термическим и каталитическим крекингом — то, что в первом случае для ускорения процесса не используется_______________.

б. Основное различие между термическим крекингом и коксованием — это производство_________________и

в. Чтобы предотвратить коксование в реакторе термического крекинга, сырье______________.

г. Чтобы ускорить коксование в коксовом барабане, сырье______________.

д. Качество бензина, нафты и газойля с установок термического крекинга и коксования____________.

е. На нефтеперерабатывающем заводе производится два типа кокса:______________и_____________.

ж. Фракцию C_4^- направляют на установку фракционирования________________________газа, так как она содержит

з. Три главных части установок термического крекинга и коксования — это________________,________________и ____________, который в случае коксования называется

2. Управляющий нефтеперерабатывающего завода из второй и третьей главы должен сообщить менеджеру по продаже, сколько кокса поступит на рынок. Весь кубовый остаток с установки вакуумной перегонки направляется на установку коксования. Для расчета используйте выходы продуктов, приведенные в этой главе, и ответы на задачу 2 в третьей главе. Считайте, что относительная плотность остатка из вакуум-испарителя составляет 10°*API или* 350 фунт./бар. (Не забудьте, что выход кокса приведен в весовых процентах, а единицей измерения количества кокса при продаже является короткая тонна, содержащая 2000 фунтов.)

3. Добавьте установку термического крекинга, включая потоки соответствующих веществ, в общую технологическую схему нефтеперерабатывающего завода.

XI
ГИДРОКРЕКИНГ

.. Скорее связь вещей порвется
В Шекспир «Макбет»

Гидрокрекинг — процесс более позднего поколения, чем каталитический крекинг и каталитический риформинг, поэтому он более эффективно осуществляет те же задачи, что и эти два процесса. Гидрокрекинг позволяет увеличить выход компонентов бензина, обычно за счет превращения сырья типа газойля. Качество компонентов бензина, которое при этом достигается, недостижимо при повторном прохождении газойля через процесс крекинга, в котором он был получен. Гидрокрекинг также позволяет превращать тяжелый газойль в легкие дистилляты (реактивное и дизельное топливо). И, вероятно, самое важное — то, что при гидрокрекинге не образуется никакого тяжелого неперегоняющегося остатка (кокса, пека или кубового остатка), а только легкокипящие фракции.

Технологический процесс

Слово гидрокрекинг расшифровывается очень просто. Это каталитический крекинг в присутствии водорода. Сочетание водорода, катализатора и соответствующего режима процесса позволяют провести крекинг низкокачественного легкого газойля, который образуется на других крекинг-установках и иногда используется как компонент дизельного топлива. Установка гидрокрекинга производит высококачественный бензин.

Задумайтесь на минуту, насколько полезным может оказаться процесс гидрокрекинга. Его самое важное преимущество — это способность переключать мощности

нефтеперерабатывающего завода с выпуска больших количеств бензина (когда установка гидрокрекинга работает) на выпуск больших количеств дизельного топлива (когда она отключена).

К гидрокрекингу во многом применима известная шутка спортивного тренера, пренебрежительно заявляющего по поводу перехода его игрока в команду соперников: «полагаю, это усилит обе команды». Гидрокрекинг повышает качество как компонентов бензина, так и дистиллята. Он потребляет худшие из компонентов дистиллята и выдает компонент бензина выше среднего качества.

Следует отметить еще один момент: в процессе гидрокрекинга образуются значительные количества изобутана, что оказывается полезным для управления количеством сырья в процессе алкилирования.

В настоящее время широко используется около десяти различных типов гидрокрекинг-установок, но все они очень похожи на типичную конструкцию, описанную в следующем разделе.

Оборудование и химические реакции

Катализаторы гидрокрекинга, к счастью, менее ценны и дороги, чем катализаторы риформинга. Обычно это соединения серы с кобальтом, молибденом или никелем (CoS, MoS_2, NiS) и оксид алюминия. (Наверное, Вас давно интересовало, для чего вообще нужны эти металлы.) В отличие от каталитического крекинга, но так же как при каталитическом риформинге, катализатор располагается в виде неподвижного слоя. Как и каталитический риформинг, гидрокрекинг чаще всего проводят в двух реакторах, как показано на рисунке 11.1.

Сырье смешивается с водородом, нагретым до 290—400°C (550—750°F) и находящимся под давлением 1200—2000 psi (84—140 атм), и направляют в *первый реактор*. Во время прохождения сквозь слой катализатора примерно 40—50% сырья подвергается крекингу с образованием

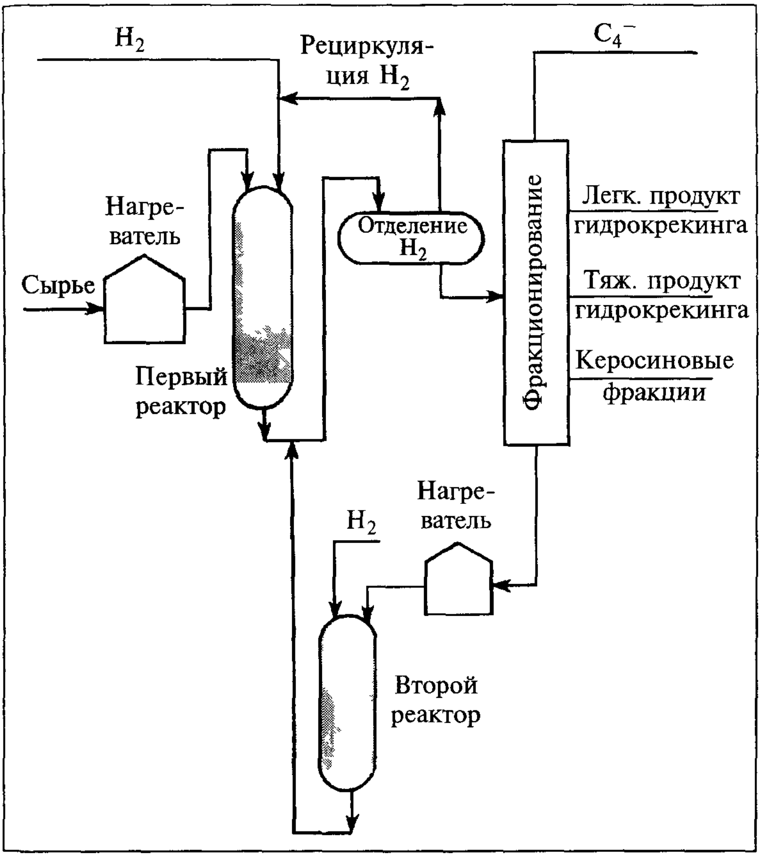


Рис. 11.1. Установка для двухступенчатого гидрокрекинга.

продуктов, соответствующих по температурам кипения бензину (точка выкипания до 200°C (400°F)).

Катализатор и водород дополняют друг друга в нескольких аспектах. Во-первых, на катализаторе идет крекинг. Чтобы крекинг продолжался, требуется подвод тепла, то есть это — *эндотермический процесс.* В то же время, водород реагирует с молекулами, которые образуются при крекинге, насыщая их, и при этом выделяется тепло. Другими словами, эта реакция, которая называется *гидрирование,* является *экзотермической.* Таким образом,

водород дает тепло, необходимое для протекания крекинга.

Другой аспект, в котором они дополняют друг друга, — это образование изопарафинов. При крекинге получаются олефины, которые могут соединяться друг с другом, приводя к нормальным парафинам. За счет гидрирования двойные связи быстро насыщаются, при этом часто возникают изопарафины, и таким образом предотвращается повторное получение нежелательных молекул (октановые числа изопарафинов выше, чем в случае нормальных парафинов).

Когда углеводородная смесь выходит из первого реактора, ее охлаждают, сжижают и пропускают через сепаратор для отделения водорода. Водород снова смешивают с сырьем и направляют в процесс, а жидкость подают на перегонку. Продукты, полученные в первом реакторе, разделяются в ректификационной колонне, и в зависимости от того, что требуется в результате (компоненты бензина, реактивное топливо или газойль), отделяется их часть. Керосиновую фракцию можно выделить как боковой погон или оставить вместе с газойлем в качестве остатка от перегонки.

Остаток от перегонки снова смешивают с током водорода и запускают во второй реактор. Так как это вещество уже подвергалось гидрированию, крекингу и риформингу в первом реакторе, процесс во втором реакторе идет в более жестком режиме (более высокие температуры и давления). Как и продукты первой стадии, смесь, выходящая из второго реактора, отделяется от водорода и направляется на фракционирование.

Представьте себе, какое оборудование потребуется для процесса, проходящего при 2000 psi (140 атм) и 400°С (750°F). Толщина стенок стального реактора иногда достигает 15 см. Основная проблема — это не дать крекингу выйти из-под контроля. Поскольку суммарный процесс эндотермичен, то возможен быстрый подъем температуры и опасное увеличение скорости крекинга. Чтобы избежать этого, большинство установок гидрокрекинга содержат встроенные приспособления, позволяющие быстро остановить реакцию.

Продукты и выходы. Еще одним замечательным свойством процесса гидрокрекинга является увеличение объема продуктов на 25%. Сочетание крекинга и гидрирования дает продукты, относительная плотность которых значительно ниже, чем плотность сырья. Ниже приведено типичное распределение выходов продуктов гидрокрекинга при использовании в качестве сырья газойля с установки коксования и светлых фракций с установки каталитического крекинга. Продукты гидрокрекинга — это две основные фракции, которые используются как компоненты бензина.

Обьемные доли	
Сырье:	
Газойль коксования	0,60
Светлые фракции с установки кат. крекинга	0,40
Всего	1,00
Продукты:	
Пропан	—
Изобутан	0,02
н-Бутан	0,08
Легкий продукт гидрокрекинга	0,21
Тяжелый продукт гидрокрекинга	0,73
Керосиновые фракции	0,17
Всего	1,21

В таблице не указано требуемое количество водорода, которое измеряется в стандартных кубических футах на баррель сырья. Обычный расход составляет 2500 ст. фут^3/баррель. Тяжелый продукт гидрокрекинга — это лигроин (нафта), содержащий много *предшественников* ароматики (то есть соединений, которые легко превращаются в ароматику). Этот продукт часто направляют на установку риформинга для облагораживания. Керосиновые фракции являются хорошим реактивным топливом или сырьем для дистиллятного (дизельного) топлива, поскольку они содержат мало ароматики (в результате насыщения двойных связей водородом). Более подробная информация на эту тему содержится в главе XIII «Дистил-

лятные топлива» и в главе XIV «Нефтяной битум и остаточное топливо».

Гидрокрекинг остатка. Существует несколько моделей установок гидрокрекинга, которые были сконструированы специально для переработки прямогонного остатка или остатка от вакуумной перегонки. Большинство из них работает по типу установок гидроочистки, как описано в главе XV. На выходе получается более 90% остаточного (котельного) топлива. Задачей данного процесса является удаление серы в результате каталитической реакции серосодержащих соединений с водородом с образованием сероводорода (H_2S). Таким образом остаток с содержанием серы не более 4% может быть превращен в тяжелое жидкое топливо, содержащее менее 0,3% серы.

Резюме. Теперь, когда мы можем включить установку гидрокрекинга в общую схему переработки нефти, необходимость согласованных операций становится очевидной. С одной стороны, установка гидрокрекинга является центральным пунктом, так как она помогает установить баланс между количеством бензина, дизельного топлива и реактивного топлива. С другой стороны, скорости подачи сырья и режимы работы установок каталитического крекинга и коксования не менее важны. Кроме того, алкилирование и риформинг также следует учитывать при планировании распределения продуктов гидрокрекинга.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Проанализируйте различия между гидрокрекингом, каталитическим и термическим крекингом с точки зрения сырья, движущей силы процесса и группового состава продуктов.
2. Как взаимодополняют друг друга гидрокрекинг и каталитический крекинг? Риформинг и гидрокрекинг?
3. Изобразите технологическую схему нефтеперерабатывающего завода, включив туда установку гидрокрекинга.

XII
КОМПАУНДИРОВАНИЕ БЕНЗИНА

Все хорошие вещи в жизни приходят
не поодиночке, а вместе с другими вещами

ЧарльзЛэмб

Бензин — наиболее широко известная смесь углеводородов, но тем не менее, о его свойствах знают удивительно мало. Это невежество объясняется, по-видимому, тем, что давление со стороны конкурентов заставляет производителей выпускать вполне пригодный для использования продукт. А если продукт вполне пригоден, покупатели перестают интересоваться (или изначально не интересуются) причинами его пригодности.

В этой главе мы рассмотрим несколько аспектов.

1. Две наиболее важные переменные, имеющие значение при компаундировании бензина: давление насыщенного пара и октановое число.
2. Влияние добавок тетраэтилсвинца на бензин.
3. Методика смешивания бензина.
4 Влияние потребностей в компаундированном бензине на процессы нефтепереработки.

Есть небольшая вероятность, что эта глава с самого начала окажется непонятной, если Вы не имеете представления о том, как работает автомобильный двигатель. Поэтому для начала будет представлена пара страниц и иллюстраций на эту тему.

Двигатель внутреннего сгорания (ДВС). Принципиальными частями бензинового двигателя, по крайней мере, Принципиальными для этой книги, являются бензобак, бензонасос, карбюратор, цилиндр, поршень и свеча зажигания. Двигатели без последней части из списка (свечи зажигания) будут обсуждаться в следующей главе, и называются они дизельными.

Процесс в ДВС начинается с того, что Вы заполняете бензобак на бензоколонке. Затем Вы заводите мотор, и бензонасос высасывает топливо из бака и отправляет его в карбюратор. Карбюратор испаряет бензин, смешивает его с воздухом и отправляет в цилиндр. Дальше происходит последовательность событий, изображенная на рисунке 12.1.

Смесь бензина с воздухом засасывается в цилиндр, когда поршень движется вниз, и объем цилиндра возрастает до максимального. Впускной клапан закрывается, и

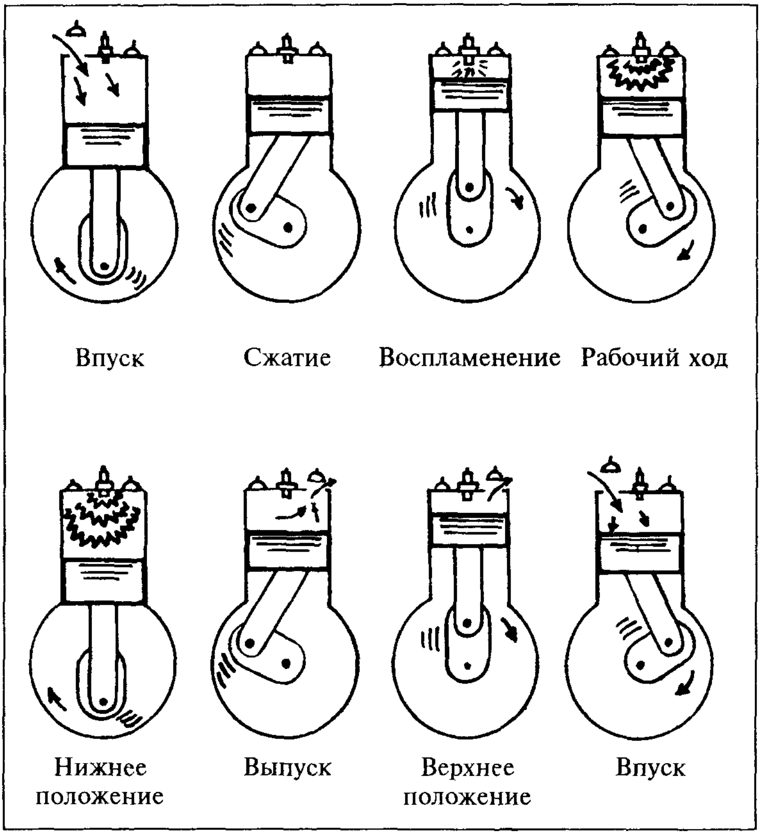


Рис. 12.1. Четырехтактный двигатель внутреннего сгорания.

затем поршень движется вверх по цилиндру и *сжимает* топливо. Когда поршень достигает верхней точки своего хода, свеча зажигания дает мощную искру и воспламеняет бензин. Бензин моментально сгорает, что приводит к сильному расширению газов и давлению на поршень. Поэтому затем поршень вынужденно перемещается вниз по цилиндру, и энергия передается на коленчатый вал — это называется *рабочий ход поршня.* В нижней точке рабочего хода выпускной клапан, находящийся в верху цилиндра, открывается, и во время движения поршня вверх сгоревшее топливо выбрасывается. В верхней точке хода впускной клапан снова открывается, и весь процесс повторяется. Обратите внимание на то, что в течение каждого цикла поршень по два раза перемещается вверх и вниз по цилиндру.

Давление насыщенных паров

Одной из принципиальных стадий цикла работы ДВС является воспламенение бензина. Когда двигатель разогрет, с этим нет проблем: тепло обеспечивает поступление 100% бензина в цилиндр в виде паров. Но когда двигатель только начинает работать на холоде, ситуация усложняется.

При запуске холодного двигателя фокус в том, чтобы бензин содержал достаточно летучих углеводородов для образования воспламеняющейся паровоздушной смеси. Мерой летучести является давление насыщенных паров, конкретнее, давление паров по Рейду (ДПР) — характеристика, названная по имени человека, который разработал прибор для ее измерения.

Определение. Давление насыщенного пара — это мера поверхностного давления, которое необходимо, чтобы жидкость не испарялась. Для легкокипящего углеводорода типа пропана давление паров очень высоко, так как этот углеводород очень летуч. Более высококипящий углеводород, такой как газойль, характеризуется почти нулевым давлением насыщенных паров, так как при ком-

натной температуре он испаряется крайне медленно. Если Вы на минуту задумаетесь, Вам станет ясно, что давление паров зависит от температуры. ДПР измеряют при 15°С (60°F).

Режим работы двигателя. Довольно определений — вернемся к проблеме карбюратора. Для ДПР бензина необходимо выполнение двух крайних условий. При холодном запуске должно испаряться достаточное количество бензина (что-нибудь около 10%), чтобы образовалась воспламеняемая смесь. Если воспламенение произошло, то оставшаяся часть бензина — та, что не испарилась — тоже наверняка сгорит. Другое крайнее условие относится к режиму, когда работает полностью разогретый двигатель, или к еще более крайнему режиму, когда горячий двигатель нужно повторно запустить. В этом случае пары бензина не должны расширяться слишком сильно, иначе на пути в цилиндр бензин невозможно будет смешать с воздухом. Короче говоря, смесь и в этом случае должна быть воспламеняемой.

Нефтепереработчики обнаружили, что способность бензина удовлетворять этим условиям прямо связана с ДПР. Более того, оказалось, что идеальный показатель ДПР для бензина должен быть различным в разное время года. В разгар зимы где-нибудь в городке Бемиджи (Миннесота) для холодного запуска требуется бензин с ДПР 13 psi (0,91 атм). В горячие августовские дни в Пресидио (Техас) машины не будут заводиться, если ДПР бензина окажется выше, чем 8,5 psi (0,60 атм).

Паровая пробка. Следует упомянуть еще одно явление, которое ограничивает допустимое давление насыщенных паров — это *паровая пробка.* Проблемы могут возникать при сочетании большой высоты над уровнем моря и высоких температур. На большой высоте атмосферное давление ниже, и бензин с высоким ДПР может начать испаряться в любой части системы. Бензонасосу придется качать смесь жидкости и паров, в то время как его конструкция предполагает работу только с жидкостью. В результате поступление в карбюратор будет недостаточным, и двигатель остановится и не запустится снова, пока тем-

пература бензина не понизится, а это может занять несколько часов.

Чтобы избежать паровых пробок, ДПР подбирают в соответствии с окружающими условиями в районе использования, включая сезонный перепад температур и атмосферное давление.

Компаундирование в соответствии с давлением паров. Хватит о машинах. Что делать со всем этим нефтепереработчикам? Посмотрев в список компонентов для смешивания бензина, приведенный в таблице, Вы увидите, что ДПР всех компонентов, кроме двух, ниже упомянутых пределов. Ответ напрашивается сам собой: для увеличения давления паров следует добавлять бутаны.

Компоненты	ДПР, psi (атм)
изо-C_4	71,0 (4,99)
н-C_4	52,0 (3,66)
Риформат с ИОЧ 94	2,8 (0,20)
Риформат с ИОЧ 100	4,2 (0,29)
Легкий продукт гидрокрекинга	3,9 (0,27)
Тяжелый продукт гидрокрекинга	1,7 (0,12)
Алкилат	4,6 (0,32)
Прямогонный бензин	11,1 (0,77)
Прямогонный лигроин	1,0 (0,07)
Крекинг-бензин	4,4 (0,31)
Бензин с установки коксования	4,0 (0,28)

Если бы Вы попробовали разработать промышленную схему для смешивания компонентов бензина, Вам не пришло бы в голову, что имеющегося бутана окажется достаточно в качестве единственного компонента, регулирующего давление паров. Но, как это ни удивительно, дело обстоит именно так. Бутан получается как побочный продукт различных процессов на нефтеперерабатывающем заводе. Кроме того, его выделяют из природного газа. Каким-то образом эти два весьма негибких источника обеспечивают производство бутана в количестве, необходимом для компаундирования бензина.

Теперь перейдем к практическим деталям. Чтобы определить количество бутана, которое требуется для дос-

тижения необходимого давления насыщенных паров, нам потребуется произвести алгебраический расчет средневзвешенных значений. Давление насыщенного пара не вполне пропорционально объемным долям компонентов, но для нашей цели такой расчет дает вполне достаточную точность. Представьте себе, что требуемое значение ДПР равно 10 psi (0,7 атм) и имеется смесь из пяти компонентов. Мы должны рассчитать, сколько н-бутана следует добавить к этой смеси.

Компонент	Объем, баррель	ДПР	Объем×ДПР
Прямогонный бензин	4000	1,0	4000
Риформат	6000	2,8	16800
Легкий прод. гидрокрекинга	1000	4,6	4600
Крекинг-бензин	8000	4,4	35200
Всего	19000		60600
н-Бутан	x	52	52x

Чтобы получить величину ДПР, равную 10 psi (0,7 атм), следует добавить:

$$10(19000 + x) = 60600 + 52x,$$
$$190000 + 10x = 60600 + 52x,$$
$$-52x + 10x = -129400,$$
$x = 3081$ баррелей н-бутана.

Общее количество произведенного бензина составит
19000 + 3081 = 22081 баррель.

Таким образом, расчет весьма прост, но есть еще некоторые моменты, о которых следует упомянуть. Зимой требуемая величина ДПР обычно выше, чем летом, поэтому количество произведенного бензина также оказывается выше. Действительно, чем выше требуемая величина ДПР, тем больше бутана можно добавить, и тем больше объем бензина, полученный в итоге. К сожалению, однако, на большинстве рынков сбыта, кроме некоторых районов типа Майами Бич, потребности в бензине зимой как раз ниже, чем летом. Тем не менее дополнительные возможности по производству бензина обеспечивают некоторую гибкость в плане производства дизельного топлива.

Сравнение н-бутана и изобутана. Почему для повышения давления паров бензина используется именно н-бутан, а не изобутан? Для этого есть несколько серьезных причин. Во-первых, величина ДПР н-бутана на 19 psi (1,33 атм) ниже, чем в случае изобутана, и, следовательно, имеется возможность добавить *большее количество* бутана. Цена бутана обычно такова, что чем больше его можно добавить в бензин, тем лучше. Во-вторых, у изобутана есть другая область применения — алкилирование, причем изобутана часто оказывается недостаточно, чтобы обеспечить потребности алкилирования, и поэтому некоторое количество н-бутана приходится перерабатывать в изобутан на *установке изомеризации бутана* (см. главу XVI). В-третьих, рыночная цена н-бутана обычно несколько ниже, чем цена изобутана.

В качестве интересного примечания можно добавить следующее: вспомните, как заполняется бензобак автомобиля. Обычно вокруг горловины бака можно наблюдать волнообразный пар. Это — бутан, который улетает из бензина. Если Вы достаточно наблюдательны, то Вы также могли заметить, что зимой этого пара больше, чем летом. Это потому, что зимой выше необходимая величина ДПР бензина.

Октановое число

Каждый, кто покупает бензин, знает, что высокооктановый бензин лучше и дороже. Некоторые знают, почему он лучше, но вряд ли кто-нибудь знает, почему он Дороже. В данном разделе мы раскроем эту тайну.

Октановое число показывает, будет ли бензин *детонировать* в двигателе. Это неплохое определение, которое, однако, требует пояснения, касающегося еще одного всем известного и мало понятного явления — детонации.

Детонация. Здесь будет полезно снова обратиться к рисунку 12.1, на котором изображен цикл работы двигателя. Когда смесь паров бензина и воздуха подается в цилиндр,

поршень движется вверх и сжимает ее. При сжатии пары нагреваются. (Пощупайте низ велосипедного насоса после того, как Вы накачали шину. Он окажется горячим. Тот же эффект приводит и к нагреванию цилиндра двигателя.) Если смесь паров бензина и воздуха достаточно сильно сжать, то она сильно нагреется и может *самовоспламениться* без участия свечи зажигания. Если это случится раньше, чем поршень достигнет верхней точки своего хода, то произойдет детонация, то есть двигатель будет препятствовать движению коленчатого вала, вместо того, чтобы ему способствовать. Детонация обычно воспринимается как постукивание или гудение двигателя.

Очевидно, детонации следует избегать, так как она не только работает против движущей силы мотора, но также отрицательно сказывается на его механических частях. На ранних стадиях разработки бензиновых двигателей было обнаружено, что различные компоненты бензина ведут себя по-разному. Ключевой характеристикой компонента является *степень сжатия*. На рисунке 12.2 степень сжатия — это просто отношение объема цилиндра в нижней точке хода поршня к объему в верхней точке. При измерении октанового числа бензина или компонента бензина имеет значение конкретная степень сжатия, а именно та, при которой самовоспламенение произойдет именно в верхней точке хода поршня. Для измерения степени сжатия, при которой данный компонент бензина детонирует, был разработан специальный ряд чисел. За бензин с октановым числом 100 был условно принят изооктан (2,2,4-триметилпентан) C_8H_{18}. Нормальный гептан C_7H_{16}, который детонирует при значительно меньшей степени сжатия, был принят за бензин с октановым числом 0. Используя испытания на стендовом двигателе, каждому компоненту бензина можно поставить в соответствие смесь изооктана и н-гептана определенного состава. Октановым числом считается процентная доля изооктана в смеси, детонирующей при той же степени сжатия.

Испытание на детонацию. Рассмотрение методики испытаний может оказаться полезным. Для этого использу-

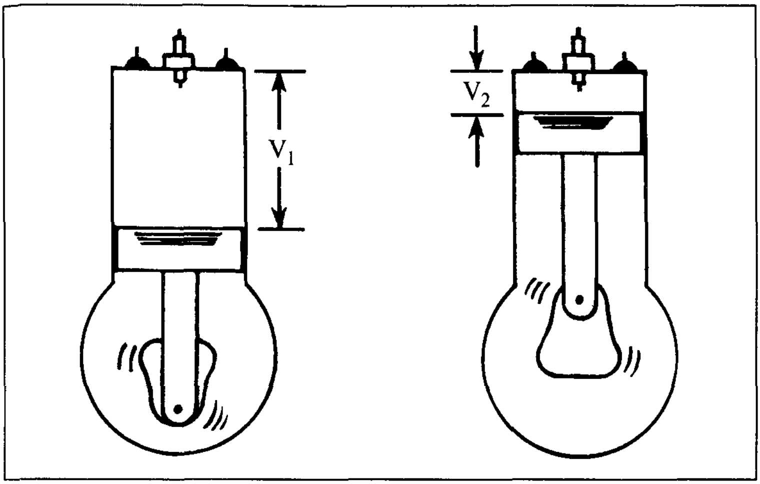


Рис. 12.2. Степень сжатия — это V_1/V_2.

ется стендовый двигатель с подвижной крышкой цилиндра, которую можно поднимать или опускать, меняя таким образом степень сжатия. Бензин, который испытывают, подают в двигатель при крышке, сдвинутой вниз. В некоторой точке происходит детонация, что можно заметить либо на слух, либо используя детонометр. Степень сжатия записывают, после чего крышку перемещают вверх. Приготовляют две смеси изооктана и н-гептана. При некотором опыте работы с прибором можно подобрать смеси таким образом, чтобы одна из них детонировала при меньшей, а другая — при большей степени сжатия, чем компонент, который только что испытывали. Октановые числа для этих смесей известны по определению (это процентное содержание изооктана). Для каждой из смесей проводят те же измерения и записывают критическую степень сжатия. Построив график по трем известным точкам, как показано на рисунке 12.3, можно определить октановое число компонента бензина.

Например, компонент бензина детонирует на стендовом двигателе при степени сжатия 8 : 1. Приготовляют две модельные смеси — одна содержит 88% изооктана

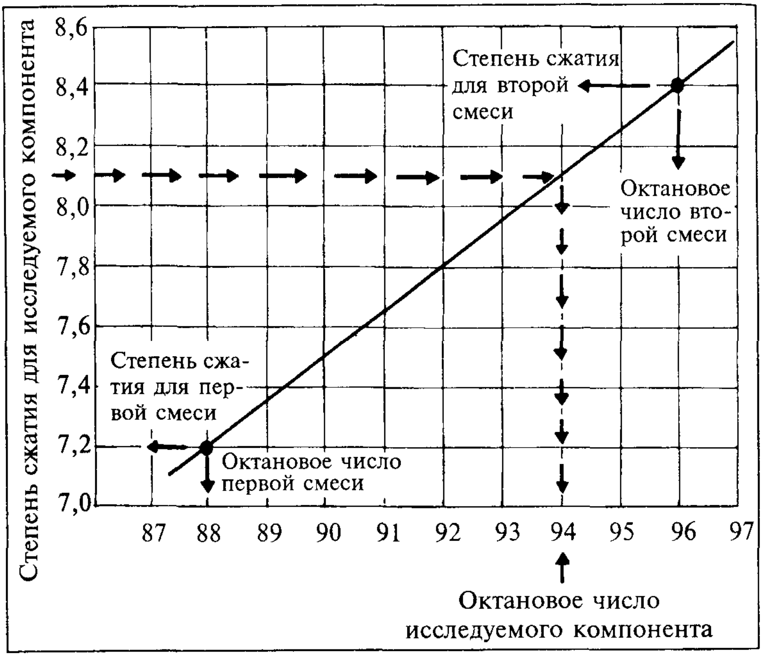


Рис. 12.3. График для определения октанового числа.

(ОЧ 88), а другая — 96% (ОЧ 96). На стендовом двигателе они детонируют соответственно при степенях сжатия 7,2 : 1 и 8,4 : 1. По графику определяем, что неизвестное октановое число равно 93,3.

Требования к октановым числам. Теперь Вы знаете, что показывает октановое число. Почему это так важно? Конструкция двигателя обычно рассчитана на то или иное поведение топлива. Степень сжатия топлива в двигателе определяет мощность, которую тот способен развить. Чем больше степень сжатия, тем длиннее рабочий такт и тем более мощным является двигатель. Таким образом, на машины разного размера устанавливают двигатели различной конструкции, которым требуется бензин с разными октановыми числами. Короче говоря, чтобы изменить степень сжатия для Вашей машины, Вам не нужно передвигать крышку цилиндра вверх-вниз. Вместо этого

Вы должны покупать именно такой бензин, который подходит для Вашей машины.

Типы октановых чисел. Вам придется изучить еще два наименования, касающиеся октановых чисел, а именно, разные виды этих чисел и их применение. Во-первых, испытания по определению октановых чисел проводят при двух разных режимах. Измерение *октанового числа по исследовательскому методу* (ИОЧ) моделирует езду на машине в мягких условиях. Измерение *октанового числа по моторному методу* (МОЧ) проводят в более жестких условиях, которые моделируют движение на большой скорости или при значительной нагрузке. Сочетание величин МОЧ и ИОЧ дает полное представление о работе в разных условиях.

В конце 60-х годов в США проходила дискуссия между Федеральной Торговой Комиссией (ФТК) и нефтепереработчиками по поводу того, которое из октановых чисел следует указывать на бензоколонке. ФТК предлагала указывать ИОЧ, а нефтепереработчики возражали, что величина ИОЧ сообщает только часть информации. ФТК рассматривала вариант указания и того, и другого. «Будет путаница», — возражали нефтепереработчики. В результате стороны пришли к компромиссу, согласно которому на бензонасосах указывается следующая величина:

$$\frac{\text{ИОЧ} + \text{МОЧ}}{2}.$$

Эта величина не имеет никакого определенного смысла, не считая того, что она положила конец дискуссии.

Второй момент, касающийся октановых чисел — это как они себя ведут. Когда два компонента бензина смешивают, величины ИОЧ и МОЧ не подчиняются правилу аддитивности. Другими словами, ИОЧ и МОЧ смеси не равны величинам, полученным усреднением с учетом объемных долей компонентов. К счастью, для каждого компонента существует такая величина, как *октановое число смешения,* которое уже подчиняется правилу аддитивности. Октановое число смешения определенным образом связано с истинным октановым числом (которое

находят по испытаниям на двигателе) и выясняется опытным путем. Когда говорят об ИОЧ и МОЧ компонентов бензина, то могут иметь в виду как истинные октановые числа, так и числа смешения. С этого момента все октановые числа, которые будут упоминаться, будут означать именно *октановые числа смешения.*

Получение заданного октанового числа смеси. Рассмотрим пример, который свяжет все вышесказанное воедино. Возьмем смесь из предыдущего примера по использованию бутана для увеличения давления пара. Рассчитаем ИОЧ и МОЧ этой смеси.

	Объем (баррели)	МОЧ	ИОЧ
Прямогонный бензин	4000	61,6	66,4
Риформат	6000	84,4	94,0
Легк. продукт гидрокрекинга	1000	73,7	75,5
Крекинг-бензин	8000	76,8	92,3
н-Бутан	3081	92,0	93,0
Всего	22081		

Средние значения октановых чисел для 22081 баррелей равны: МОЧ 78,1 и ИОЧ 87,4.

Теперь рассчитаем, сколько нужно добавить алкилата, чтобы получить требуемые МОЧ 80,0 и ИОЧ 89,0. Октановые числа алкилата составляют 95,9 (МОЧ) и 97,3 (ИОЧ).

	Объем (баррели)	МОЧ	ИОЧ
Бензин	22081	78,1	87,4
Алкилат	Y	95,9	97,3
Норматив (минимум)		80,0	89,0

Чтобы 22081 баррелей бензина соответствовали нормативу по МОЧ, нужно следующее количество алкилата:

$$22081 \cdot 78{,}1 + 95{,}9\,Y = 80{,}0\,(22081 + Y),$$

$$Y = 2638 \text{ баррелей.}$$

Для норматива по ИОЧ проделывается аналогичный расчет:

$$22081 \cdot 87{,}4 + 97{,}3\ Y = 89{,}0\ (22081 + Y),$$

$$Y = 4257 \text{ баррелей.}$$

Поскольку для соответствия нормативу по ИОЧ требуется больше алкилата, это и определяет действительную потребность, так как оба заданных октановых числа являются минимально допустимыми.

Этот пример демонстрирует появление мелкой проблемы. Действительно, если мы добавим 12241 баррель алкилата, полученный продукт перестанет соответствовать условию по ДПР. Реально следует использовать систему из двух уравнений с двумя неизвестными, чтобы узнать одновременно количество алкилата и количество бутана. Но в таком расчете уже слишком много алгебры и арифметики, чтобы приводить его здесь.

Этилированный бензин

Чтобы упростить задачу достижения необходимого октанового числа, в бензин добавляли соединения свинца — тетраэтилсвинец (ТЭС) или тетраметилсвинец (ТМС). Эти соединения увеличивают октановое число бензина, не влияя при этом на другие его свойства, в том числе на давление насыщенного пара.

ТЭС — очень ядовитое химическое соединение, даже небольшие концентрации его паров могут привести к заболеваниям или к смерти. Вследствие такой опасности, Уже в 60-х годах Главный врач (Surgeon General) Соединенных Штатов (который тогда входил в исполнительную ветвь власти) установил максимально допустимое количество ТЭС в бензине на уровне 4,0 мл на галлон (1 галлон = 3,785 л). Агентство по защите окружающей среды (Environmental Protection Agency) поддержало позицию Главного врача. Поскольку беспокойство по поводу загрязнения воздуха возрастало, в 1974 г. Агентство

объявило о постепенном снижении содержания свинца в бензине, которое должно было начаться с 1975 г. Однако пока наличие свинца в виде ТЭС или ТМС разрешено хотя бы для одной марки бензина, его добавление останется важным, хотя и довольно грубым, экономическим рычагом.

Как это ни парадоксально, свинец добавляют в бензин, чтобы *подавить* воспламенение. Вспомните: чем ниже октановое число, тем более вероятна детонация или самовоспламенение бензина. Свинец, таким образом, подавляет самовоспламенение.

Некоторая сложность возникает из-за того, что чем больше концентрация свинцовой присадки, тем менее эффективна ее последняя порция, то есть октановое число нелинейно зависит от концентрации присадки.

Как видно из таблицы и рисунка 12.4, влияние ТЭС на различные компоненты бензина неодинаково. Некоторые компоненты смеси более чувствительны к *повышению октанового числа,* а некоторые — менее чувствительны. Более того, смесь, полученная из этих компонентов, характеризуется своей собственной кривой повышения

Компонент	МОЧ			ИОЧ		
	Без присадки	1,59 г	3,17 г	Без присадки	1,59 г	3,17 г
изо-C_4	92,0	99,3	102,0	93,0	100,4	103,2
н-C_4	92,0	98,8	101,5	93,0	99,9	102,5
Риформат, ИОЧ 94	84,4	89,3	91,2	94,0	99,4	100,8
Риформат, ИОЧ 100	88,2	92,3	93,7	100,0	103,1	104,0
Легкий продукт гидрокрекинга	73,7	86,3	91,4	75,5	88,4	93,4
Тяжелый продукт гидрокрекинга	75,6	84,6	87,9	79,0	88,3	92,2
Алкилат	95,9	101,9	103,4	97,3	102,0	104,0
Прямогонный бензин	61,6	73,7	80,6	66,4	77,3	83,5
Прямогонная нафта	58,7	72,5	78,2	62,3	73,5	79,3
Крекинг-бензин	76,8	78,8	79,4	92,3	94,8	95,8
Бензин с установки коксования	76,6	80,6	82,1	85,5	90,7	93,0

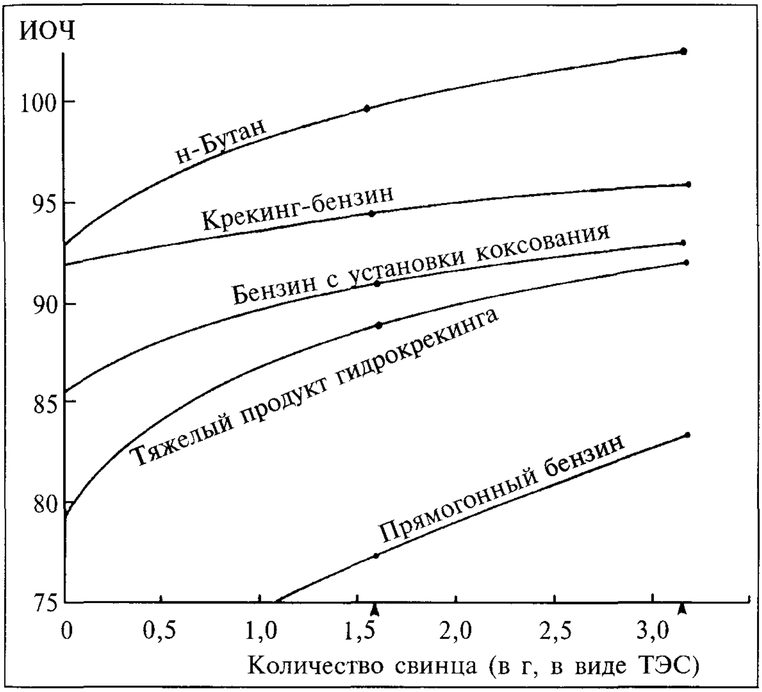


Рис. 12.4. Влияние ТЭС на октановое число бензина.

октанового числа, которую можно приблизительно построить на основании соответствующих кривых для компонентов.

Обычно методика расчета включает выбор трех точек на каждой кривой — это точки, соответствующие октановым числам без добавления ТЭС (неэтилированный бензин), с добавлением 1,59 г ТЭС на галлон и 3,17 г ТЭС на галлон (две последние довольно-таки странные величины — это массы, соответствующие 1,5 и 3 мл ТЭС). Рассчитывают среднемассовое октановое число смеси для каждой концентрации ТЭС. По полученным трем точкам можно построить кривую повышения октанового числа смеси, а затем эта кривая позволяет определить количество тетраэтилсвинца, необходимое для достижения любого заданного октанового числа.

Чтобы упростить последнюю стадию, производители ТЭС и ТМС разработали диаграмму, которую можно использовать для определения октанового числа по любым двум точкам, обычно это точки 0 и 3,17 г. Пример диаграммы повышения октанового числа показан на рисунке 12.5.

Теперь вернемся к примеру получения бензина, где для достижения заданного октанового числа добавляли алкилат. Предположим, что вместо алкилата мы будем добавлять ТЭС.

	Объем (баррель)	МОЧ—0,0	МОЧ—3,17	ИОЧ—0,0	ИОЧ—3,17
Прямогонный бензин	4000	61,6	80,6	66,4	83,5
Риформат	6000	84,4	91,2	94,0	100,8
Легкий продукт гидрокрекинга	1000	73,7	91,4	75,5	93,4
Крекинг-бензин	8000	76,8	79,4	92,3	95,8
н-Бутан	3081	92,0	101,5	93,0	102,5
Всего	22081	78,1	86,5	87,4	95,8

По каждой паре октановых чисел смеси строится график на диаграмме увеличения октанового числа (рис. 12 6). Точки МОЧ—0,0 и МОЧ—3,17, а также точки ИОЧ—0,0 и ИОЧ—3,17 соединяются прямыми линиями Эти прямые показывают, что для достижения заданного МОЧ, равного 80, требуется 0,25 г присадки, а для достижения ИОЧ 90, нужно добавить 0,35 г Последняя величина и определяет количество ТЭС, а МОЧ оказывается выше.

Спирты и кислородсодержащие добавки

В конце 70-х годов, когда Агентство по защите окружающей среды потребовало снижения количества свинца в бензине, нефтепереработчики стали искать другие способы повышения октанового числа В настоящее время нефтехимическая промышленность предоставляет для этого несколько продуктов метанол, этанол, ТБС и МТБЭ

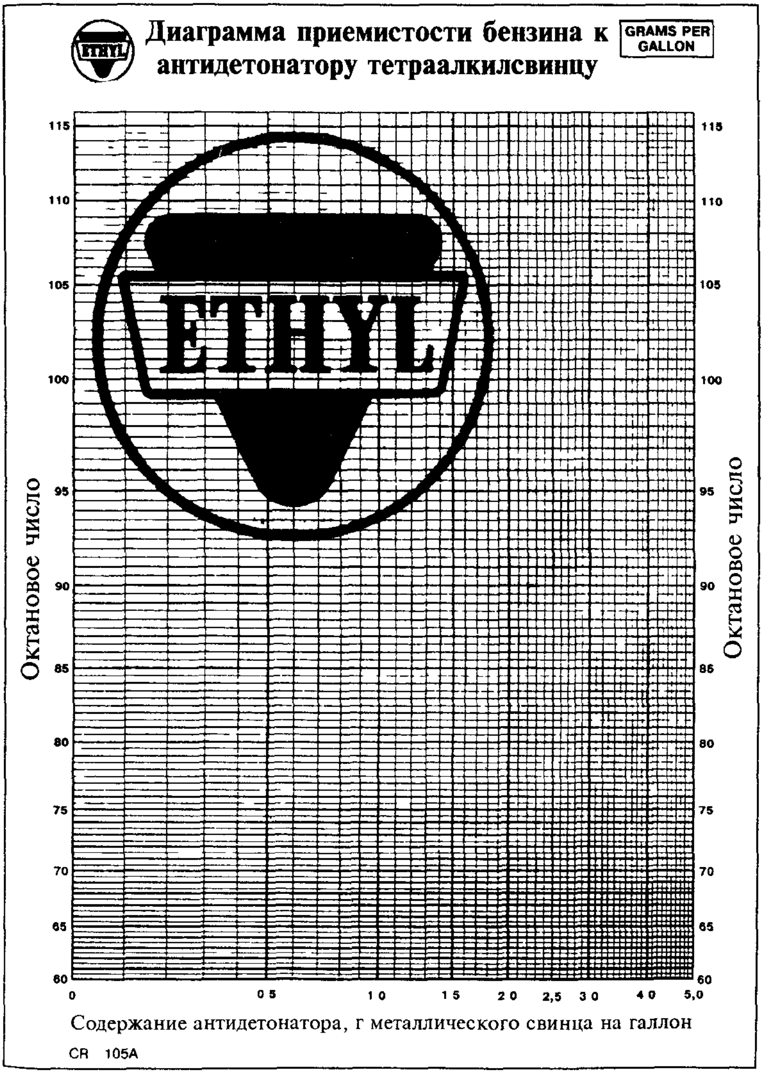


Рис. 12.5. Пример диаграммы повышения октанового числа

Метанол. Метанол CH_3OH — одно из наиболее давно известных химических веществ. Он широко известен как Древесный спирт, так как раньше его добывали действи-

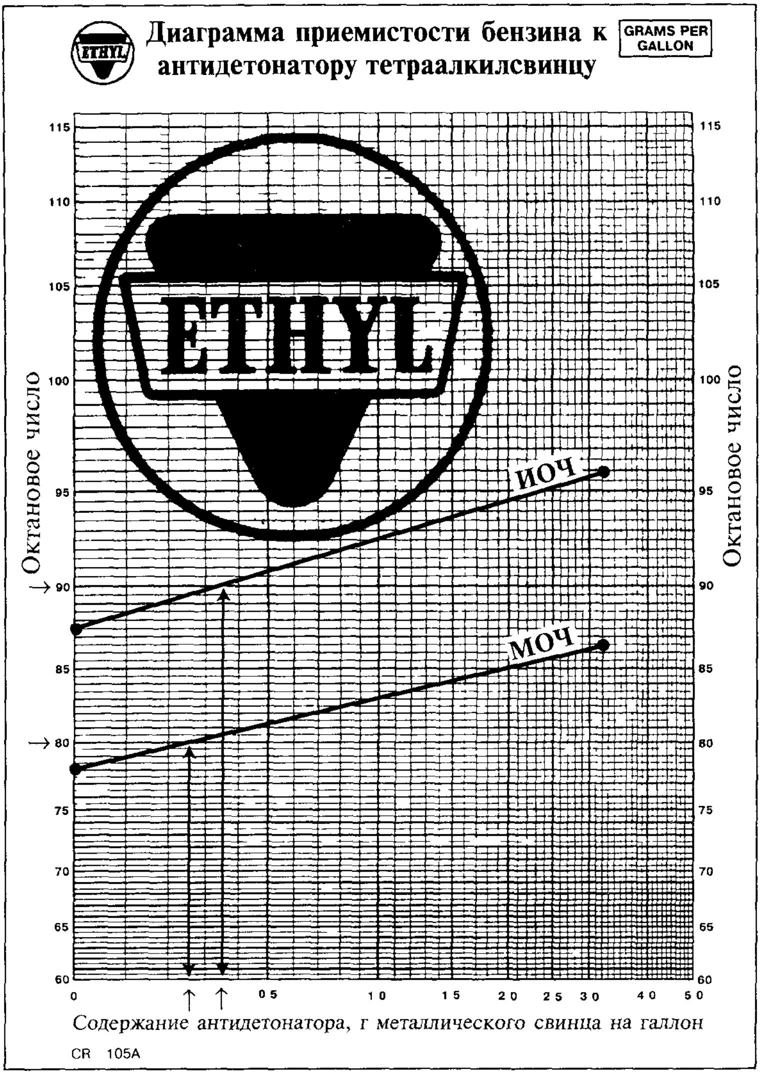


Рис. 12.6. Графики для октановых чисел

ем химических реагентов на свежепиленные бревна с твердой древесиной В 1923 г был разаботан более эффективный процесс, в котором в качестве исходных веществ

используются метан или бензиновые фракции. Источником метана является природный газ, который в основном состоит из метана.

Промежуточная стадия процесса — получение синтезгаза — смеси монооксида углерода (CO) и водорода (H_2):

$$CH_4 + H_2O \rightarrow \underset{\text{(синтез-газ)}}{CO + 3\,H_2},$$

$$CO + 2\,H_2 \rightarrow \underset{\text{(метанол)}}{CH_3OH}.$$

Простота этих формул обманчива. На самом деле технологический процесс и необходимое оборудование сложны и дороги, требуются дорогие катализаторы, реакторы и трубопроводы, а также температуры 260—430°C (500-800°F) и давления 4000-5000 psi (280-350 атм).

Этанол. Этанол или этиловый спирт — это спирт, наиболее знакомый каждому, так как это основной компонент водки. Так же как метанол, этанол ранее получали из природных источников: брожение сахара, содержащегося в винограде (вино), в картофеле (водка) или в ячмене и кукурузе (виски) под действием ферментов. Химический процесс, который в настоящее время используется для промышленного получения этанола, был разработан в 1919 г. Он основан на прямой гидратации этилена (гидратацией называется присоединение воды):

$$\underset{\text{(этилен)}}{C_2H_4} + \underset{\text{(вода)}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{(этанол)}}{CH_3CH_2OH}$$

В США синтетический этанол запрещено использовать в производстве алкогольных напитков.

ТБС. трет-Бутиловый спирт (ТБС) образуется в нескольких процессах. Например, он является побочным продуктом в одном из процессов производства пропиленоксида. Его также можно получить реакцией н-бутилена или изобутилена с водой, а также исходя из пропилена и Изобутана. Формула трет-бутилового спирта $(CH_3)_3COH$.

Использование метанола как компонента компаундированного бензина вызвало дополнительный интерес к ТБС. Если бензиновая смесь содержит метанол, при попадании небольших количеств воды возможно расслоение смеси, то есть ее компоненты могут отделиться друг от друга. Когда к метанолу добавляют более тяжелые спирты, например, ТБС, *допустимое содержание воды* — количество воды, которое можно добавить прежде, чем произойдет расслоение — увеличивается. ТБС действует как *сорастворитель,* помогая метанолу оставаться в растворенном состоянии в присутствии воды.

МТБЭ. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) (неудивительно, что его название сокращают!) является *кислородсодержащей добавкой.* Он отличается от метанола, этанола и ТБС, которые относятся к классу спиртов (их молекулы содержат группу ОН), но, тем не менее, МТБЭ все же содержит кислород. Его формула $(CH_3)_3COCH_3$.

МТБЭ получают реакцией изобутилена с метанолом над катализатором. Сырьем для производства МТБЭ является смесь C_4 (бутаны, н-бутилены и изобутилены). При этом почти весь изобутилен вступает в реакцию и таким образом удаляется из смеси. В некоторых случаях это может оказаться полезным (например, если для продажи требуется смесь углеводородных газов, не содержащая компонентов изостроения).

Эксплуатация. Проблема попадания в бензин воды уже упоминалась, и она весьма серьезна. Представьте себе два стакана, в одном из которых 50 мл водки (то есть, в основном, смесь этанола с водой), а в другом столько же бензина. Теперь представьте, что в оба стакана добавили по 100 мл воды и перемешали. Естественно, вода и масло разделятся, как только перемешивание будет прекращено, а водка отлично смешается с водой.

А теперь содержимое обоих стаканов слили вместе в третий стакан и встряхнули (какие расходы ради науки!). Жидкости снова расслоились, но водка осталась в воде и не перешла в бензин. В США бензин в основном транспортируют по трубопроводам. При этом невозможно полностью избежать контакта с водой. В результате бензин,

содержащий спирты, может *расслоиться* в трубопроводе. Поэтому его приходится транспортировать как-нибудь иначе. МТБЭ, имеющий другое химическое строение, практически нерастворим в воде, поэтому его применение не столь ограничено, как применение спиртов.

Компаундирование. Интерес к спиртам обусловлен соотношением между их себестоимостью и их полезными свойствами в качестве компонентов бензина, конкретнее, их способностью повышать октановое число. Но их влияние не столь прямолинейно, как, например, влияние алкилата или риформата. Добавление спиртов и кислородсодержащих веществ действует немонотонно. Например, небольшие добавки (до 2—3%) спирта резко поднимают ДПР смеси. При дальнейшем прибавлении (до 5, 10 или 15% по объему) изменений не происходит. В этом интервале концентраций метанол увеличивает ДПР на постоянную величину, равную приблизительно 3 единицам, этанол примерно на 0,7, а ТБС — на 2 единицы ДПР.

Влияние добавления свинцовой присадки также нерегулярно и зависит от других компонентов бензина. В некоторых случаях эффект свинцового антидетонатора оказывается отрицательным. Коль скоро рассматривается возможность применения спиртов и кислородсодержащих добавок для получения неэтилированного бензина, неустойчивость действия ТЭС не имеет особого значения.

Компаундирование бензина и его влияние на технологические операции

Никто не обещал, что оптимизация состава бензина окажется простой задачей. Это действительно очень сложная проблема, особенно теперь, когда в некоторые марки бензина нельзя добавлять ТЭС. Давайте посмотрим, как проблема постепенно усложняется:

а. При потребности в бензине трех марок и наличии всех компонентов требуется смешать их так, чтобы не было остатков.

б. Теперь учтем изменение режимов работы некоторых установок, например, изменение режима риформинга, для достижения определенного соотношения выхода и октанового числа продукта, повышение температуры на установке каталитического крекинга для увеличения выхода олефинов и, в конечном итоге, алкилата и т.д.

в. Наконец, нужно учесть разветвление входящих и выходящих потоков. Например, легкий крекинг-газойль можно направить на компаундирование котельного топлива, а не на гидрокрекинг, бутилен можно непосредственно использовать как компонент автомобильного бензина, а не отправлять на алкилирование, а также можно отделить тяжелую часть от прямогонной нафты (которая является сырьем риформинга) для получения большего объема керосина (топлива для газовых турбин).

Самый эффективный способ справиться со всеми этими переменными параметрами — это моделирование процессов нефтепереработки с помощью линейного программирования на большом компьютере. Входные и выходные потоки, мощность и себестоимость всех операций по переработке нефти от перегонки до компаундирования могут быть описаны с помощью нескольких уравнений и численных значений. Подробно учитываются доступность и стоимость сырой нефти, а также потребности в продуктах и их цены. Методика линейного программирования позволяет найти наиболее экономически эффективное решение уравнений (которых обычно много).

Компьютер при этом необходим, так как оптимальное решение требует проведения тысяч расчетов. Но даже в этом случае решение будет приблизительным и вот почему:

а. Данные, на которых основано построение модели, являются лишь приблизительными оценками выходов продуктов в процессах. В зависимости от неопределенного числа факторов (время, прошедшее после остановки реактора, активность катализатора, температу-

ра воздуха, температура охлаждающей воды и т.д.), выходы могут меняться.

б. Может меняться состав сырой нефти.

в. Могут изменяться потребности и цены.

Наконец, неизбежные незапланированные остановки в разных частях завода нарушают регулярное течение процессов. Тем не менее, линейное программирование как аналитический метод является неоценимым инструментом для разработки модели или плана.

Резюме. При обсуждении проблемы компаундирования бензина приходится обращать внимание на значительную часть основных операций нефтеперерабатывающего завода. Устаревший способ получения нужного октанового числа достаточно прост, но действительная оптимизация компаундирования бензина требует оптимизации работы всего нефтеперерабатывающего завода.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Дайте определение следующих терминов:
   - давление насыщенных паров
   - ДПР
   - рабочий ход
   - паровая пробка
   - компонент, увеличивающий давление насыщенного пара
   - детонация
   - степень сжатия
   - ИОЧ и МОЧ
   - этилированный бензин
   - повышение октанового числа
2. Рассчитайте количество н-бутана, которое требуется для получения ДПР 12,5 psi в смеси 2730 баррелей прямогонного бензина, 2490 баррелей риформата с ИОЧ 94, 6100 баррелей тяжелого продукта гидрокрекинга и 3600 баррелей крекинг-бензина. Сколько нужно добавить ТЭС, чтобы ИОЧ бензина было 97,0?

Какая проблема возникнет, если добавить столько ТЭС? Какие три вещи произойдут с бензиновым резервуаром, если тяжелый продукт гидрокрекинга сначала направить на риформинг и только потом использовать как компонент бензина? Выход риформата считайте равным 85%, а соответствующие октановые числа и давления насыщенных паров возьмите из таблиц, приведенных в этой главе.

XIII
ДИСТИЛЛЯТНЫЕ ТОПЛИВА

Тепло, тепло, больше тепла! Мы умираем от холода, а не от темноты. Не ночь нас убивает, а мороз.

Мигуэль де Унамуно. «О трагическом чувстве жизни»

Дизельное и печное топливо (топливо, применяемое для бытовых целей) — это два наиболее широко используемых вида топлива, которые получают на нефтеперерабатывающем заводе из фракций легкого газойля. Можно сказать, что это *один* широко используемый вид топлива, так как во многих местах дизельное и печное топливо поступают в продажу из одного и того же резервуара.

Дизельный двигатель

В общих чертах дизельный двигатель весьма напоминает бензиновый двигатель внутреннего сгорания. Его единственное очевидное отличие — это отсутствие свечи зажигания. Работа дизельного двигателя зависит от самовозгорания топлива, то есть от того самого явления, которого так стараются избежать в случае бензинового двигателя.

При управлении самовоспламенением очень важно, чтобы все процессы были правильно синхронизированы по времени. В отличие от ДВС, в дизельном двигателе воздух не смешивается с топливом прежде, чем попасть в цилиндр, то есть в цилиндр подается только воздух. Когда поршень перемещается в верхнее положение, воздух сжимается (такт сжатия) и поэтому нагревается. Точно в тот момент, когда поршень достигает верхней точки, в цилиндр впрыскивается топливо. При контакте с

нагретым воздухом оно воспламеняется, что заставляет поршень начать рабочий ход.

Впрыскивание топлива в цилиндр включает несколько фаз. Во-первых, топливо подается в жидком виде — для более равномерного распределения его распыляют. Когда жидкое топливо соприкасается с перегретым воздухом, оно испаряется, и его температура поднимается до температуры самовоспламенения. Вторая фаза наступает, когда воспламенение произошло и окружающие пары и жидкость также загораются. При этом начинается рабочий ход поршня. Наконец, когда оставшаяся часть жидкости закачивается в цилиндр, она тоже воспламеняется и, таким образом, давление на поршень сохраняется на том же уровне или даже возрастает. И все это происходит приблизительно за тысячную долю секунды.

Очевидно, что механизм синхронизации должен быть очень точным. Если топливо не попадает в цилиндр в нужный момент и с нужной скоростью, за один раз может воспламениться слишком много топлива, и тогда, вместо управляемого импульса, может произойти рабочий такт со взрывом. Поэтому впрыскивание топлива в дизельный двигатель осуществляется с помощью гораздо более точной механики, чем в двигателе внутреннего сгорания. Поскольку дизельное топливо подается в цилиндр в верхней точке хода поршня, рабочие давления в системе подачи топлива лежат в интервале 2000—10000 psi (140—700атм).

Дизельное топливо

Многие полезные свойства бензина оказываются вредными для дизельного топлива. Вспомните, что в случае бензина самовоспламенения следует избегать, в то время как для дизельного топлива одной из важных характеристик является как раз воспламеняемость. Мерой этого свойства является *цетановое число*. По аналогии с октановым числом и его происхождением, цетановое число дизельного топлива соответствует доле углеводорода цетана

($C_{16}H_{34}$; гексадекана) в его смеси с а-метилнафталином. Цетановое число цетана принято равным 100, а цетановое число а-метилнафталина — 0. Когда дизельное топливо характеризуется такой же воспламеняемостью, определенной на опытном двигателе, что и модельная смесь этих двух углеводородов, то цетановое число данного топлива считается равным процентной доле цетана в этой смеси.

В некоторой мере цетановое число топлива зависит от его группового состава (доли парафинов, олефинов, нафтенов и ароматики). В случае бензинового двигателя ароматические соединения полезны, так как препятствуют самовоспламенению, в то время как парафины имеют низкие температуры воспламенения. Для дизельных двигателей, наоборот, парафины, способные к самовоспламенению при низких температурах, являются полезными компонентами топлива, а ароматические углеводороды (которых много в крекинг-газойле) — менее ценными компонентами.

Как и бензин, дизельные топлива бывают нескольких марок. Стандартное топливо характеризуется цетановыми числами около 40—45, а топливо высшего качества (премиальное) имеет цетановые числа 45—50. Премиальное топливо более *легкое,* оно содержит больше легкокипящих фракций, и поэтому оно более пригодно для запуска двигателя на холоде. В легких фракциях отношение углерода к водороду обычно ниже, поэтому при сгорании такого топлива в жестких условиях образуется меньше дыма. В связи с этим премиальное топливо является предпочтительным вариантом для городских автобусов.

По техническим условиям в России дизельное топливо для автомобильных и тракторных двигателей разделяется на два сорта— летнее и зимнее, различающиеся между собой по температуре помутнения и температуре застывания. Для летнего топлива (марка «Л») температуры помутнения и застывания должны быть не выше —5 и −10°С соответственно, для зимнего сорта (марка «З») — не выше −35 и −45°С. Температура застывания арктического дизельного топлива (марка «А») не должна превышать −60°С. — Прим. ред.

Низкой температуры застывания достигают либо выбором нефтей и подбором фракций, из которых получается топливо, либо добавлением к последнему специальных (депрессорных) присадок. — Прим.ред.

Компоненты топлива. В принципе, все легкие газойли могут служить компонентами дизельного топлива, но некоторые из них более предпочтительны. Прямогонные легкие газойли обычно характеризуются высоким содержанием парафинов и цетановым числом в интервале 50—55. Легкие крекинг-газойли, как правило, содержат высокие концентрации олефинов, ароматических углеводородов и нафтенов, и поэтому их цетановые числа порядка 32—35. Цетановое число керосина около 55. Такой широкий набор компонентов позволяет легко приготовить смесь с заданным цетановым числом.

Печное топливо

Благодаря многим физико-химическим характеристикам, углеводороды, входящие в состав газойлевых фракций, наиболее широко используются как нефтяное печное топливо. Во-первых, они обладают более высокой *теплотворной способностью,* чем более легкие углеводороды, например, содержащиеся в керосине, нафте или LPG (сжиженном нефтяном газе). Во-вторых, их транспортировка дешевле, чем транспортировка природного газа или LPG, так как для этого не требуется специального оборудования, пригодного для работы под давлением. В-третьих, эти продукты менее склонны к случайному воспламенению и менее взрывоопасны, чем нафта. В-четвертых, их легче сжечь, чем остаточные (котельные) топлива, так как их не надо подогревать перед подачей в камеру сгорания. Наконец, они являются более экологически чистыми, чем остаточные топлива, благодаря более простому химическому составу.

По всем этим причинам печное топливо широко применяют для бытовых нужд и реже — как топливо в легкой и тяжелой промышленности. Термин «печное топли-

во» имеет в США несколько синонимов: *топливо номер 2, дистиллятное топливо, Two Oil.*

Стандарты на печное топливо в основном определяются ограничениями, связанными с конструкцией бытовых отопительных приборов. С точки зрения безопасности их эксплуатации, важной характеристикой печного топлива является *температура вспышки.* Так как топливо транспортируют и хранят в емкостях без подогрева, то большое значение имеет *температура потери текучести.*

Температура вспышки. Минимальная температура, при которой пары топлива образуют горючие смеси с воздухом, называется температурой вспышки. Таким образом, температура вспышки оказывается одновременно мерой летучести и мерой воспламеняемости. Для печного топлива этот параметр нормируется таким образом, чтобы его пары не могли выйти из резервуара и поджечь что-нибудь не там, где нужно. (Многие судебные иски возникали из-за того, что бензин случайно смешался с печным топливом, пары просочились из подземного складского резервуара, добрались до сигнального пламени на близлежащем водонагревателе, и произошел взрыв.)

Температура потери текучести определяет способность нефтепродуктов течь при низких температурах. В процессе охлаждения нефтепродукта достигается температура, при которой некоторые компоненты застывают. При дальнейшем охлаждении продукт в конце концов полностью теряет текучесть. Температуру потери текучести принимают на 5°F выше точки, при которой продукт перестает течь. Температура потери текучести печного топлива обычно около -25°С (−10°F).

Смешивание печного топлива. Не случайное, но несомненно счастливое совпадение, что нефтепродукты, которые могут служить компонентами дизельного топлива, также удовлетворяют требованиям, предъявляемым к бытовым отопительным системам. Имеется множество возможностей по использованию разных легких крекинг-газойлей для получения печных топлив. Этих возможностей даже больше, чем для дизельного топлива, так как здесь нет ограничений по цетановому числу. Тем не ме-

нее, в большинстве случаев смешивают, отгружают, хранят и продают один и тот же нефтепродукт, который подходит как для отопления, так и для сгорания в двигателе.

Зная цетановое число легкого прямогонного газойля, легкого крекинг-газойля, керосина и дополнительных дистиллятных компонентов, нетрудно рассчитать состав смеси, которая будет удовлетворять нормам по цетановому числу. Чтобы достичь требуемой температуры потери текучести, обычно добавляют керосин, но часто это экономически невыгодно (реактивное топливо дороже дистиллятного). Если керосина слишком много, температура вспышки может оказаться слишком низкой. Использование фракций более легких, чем керосин, обязательно приведет к проблемам с температурой вспышки. Компании, производящие специальные химические продукты, с удовольствием продают присадки, меняющие температуру потери текучести.

XIV
НЕФТЯНОЙ БИТУМ И ОСТАТОЧНОЕ ТОПЛИВО

он взбаламучен, и чистоты лишен, и красоты
В Шекспир «Укрощение строптивой»

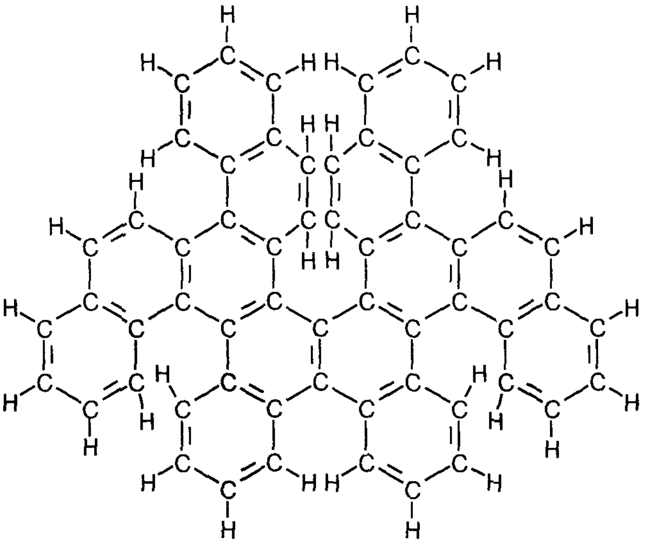
У нефтепереработчика есть две возможности для использования кубовых остатков — производство остаточного топлива и нефтяного битума. Выбор между этими возможностями определяется характеристиками исходной сырой нефти и потребностями рынка.

НЕФТЯНОЙ БИТУМ

Нефтяные битумы представляют собой продукты, получаемые из остатков перегонки нефтей, крекинга и очистки масел. Их широко применяют в дорожном строительстве, при производстве кровельных материалов, лаков и т.д. В состав битумов входят в основном масла, смолы и асфальтены. — Прим. ред.

Нефтяные битумы содержат различные количества *асфальтенов,* состоящих из очень сложных молекул. Асфальтены — полиароматические соединения с высоким соотношением количества углеродных атомов к количеству водородных атомов, в которых бензольные кольца тесно прилегают друг к другу (конденсированные циклы). Химик-органик сказал бы что-нибудь вроде «2,2,3-триметилпчелиные-соты». Молекулы этих веществ содержат обычно более 50 атомов углерода. Если содержание асфальтенов достаточно высоко, то такая остаточная фракция может служить прочным и стабильным связующим материалом, то есть битумом.

Содержание асфальтенов в битуме влияет на его твердость и температуру размягчения: чем больше в битуме асфальтенов,



$C_{57}H_{32}$
Асфальтен
(глазами художника)

Рис. 14.1. Асфальтен.

тем он тверже. Смолы повышают цементирующие свойства битума и его эластичность. Масла в битуме являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы и набухают асфальтены. ~ Прим. ред.

Битумы можно разделить на четыре категории, хотя такое деление и не является строгим. Это — прямогонный нефтяной битум, окисленный битум (или асфальт), дистиллятный раствор битума и битумная эмульсия.

Прямогонный нефтяной битум

Остаток, который получается при глубокой вакуумной перегонке смолистых нефтей (при отборе 80—90% дистиллятов), можно непосредственно использовать как битум. Это — черное или темно-коричневое вещество, при

комнатной температуре оно очень вязкое (густое) или твердое. Чем выше была температура на установке вакуумной перегонки нефти, тем больше вязкость битума.

Для характеристики этого вида битума используют два основных показателя: температура размягчения и пенетрация (проницаемость). *Температурой размягчения* называют температуру, при которой предмет определенной формы и заданной массы начинает погружаться в битум. В наиболее распространенной методике используют стальной шар. Нефтяные битумы, поступающие в продажу, обычно имеют температуры размягчения около 25—170°C (80—340°F).

Пенетрация является мерой твердости битума. Прибор для измерения этого показателя снабжен стальной иглой с тяжелой верхней частью. Пенетрацию определяют как глубину, на которую игла погружается в битум при заданной температуре за стандартный промежуток времени. Очень твердые битумы характеризуются нулевым значением пенетрации, а показатель для более мягких битумов достигает 250.

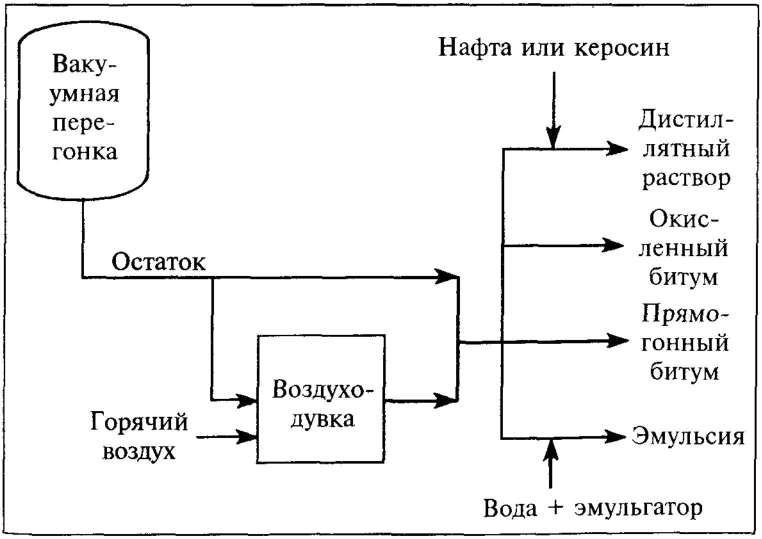


Рис. 14.2. Производство битумов разных видов.

Производство широкого набора битумов на нефтеперерабатывающем заводе обеспечивается за счет смены режима. Например, некоторое время установка вакуумной перегонки работает на заполнение резервуара битумом с величиной пенетрации 40—50, после этого режим ее работы изменяют так, чтобы получался битум с величиной пенетрации 250, который заполняет новый резервуар. Смешивая эти два компонента непосредственно в емкости для транспортировки на грузовике, барже или в цистерне, можно получить продукт с любой заданной величиной пенетрации от 40 до 250.

Окисленный битум

Помимо повышения температуры вакуумной перегонки, имеется возможность изменять консистенцию мягких битумов химическим путем в воздуходувке. На этой установке остатки от переработки нефти или крекинг-остатки продувают горячим воздухом, в результате чего происходит химическая реакция. Кислород присоединяется к битуму, либо водород соединяется с кислородом и образует воду, которая затем испаряется. В результате получается более твердый и резиноподобный битум. Этот способ позволяет получить битумы с низкой величиной пенетрации и требует меньших затрат, так как при этом используется пек, содержащийся в сырой нефти.

Дистиллятный раствор битума

Для многих областей применения битума требуется, чтобы материал оставался текучим. Например, при строительстве дорог он должен хорошо смешиваться с гравием и песком. Поэтому асфальт обычно смешивают и укладывают при повышенных температурах. Чтобы упростить требования к оборудованию в местах укладки, отказавшись от работы при высоких температурах, и одновременно получить твердое и прочное покрытие, иногда в битум добавляют разбавитель. Разбавитель (или разжижи-

тель) размягчает битум, что позволяет работать с ним при низких температурах. После укладки асфальта разбавитель испаряется и образуется прочное и твердое асфальтовое покрытие.

Время, за которое разбавитель испарится (оно обычно измеряется днями), зависит от того, какой именно продукт использовали для разбавления. Если требуется быстрое *загустение* битума (образование конечного твердого материала), то разбавителем должна служить достаточно легкая фракция, например, нафта. Если допустимо более длительное время загустения, то используют керосин. Тип разбавителя обычно находит отражение в маркировке дистиллятных растворов битума: БГ (быстрогустеющие) и СГ (густеющие со средней скоростью).

Использование дистиллятных растворов битума всегда было сопряжено с проблемами. В самом деле, разбавитель проходит через всю систему и уходит в никуда — это дорого. Кроме того, он уходит не в никуда, а в атмосферу, и, значит, загрязняет воздух.

Битумные эмульсии

Чтобы достичь той же гибкости в использовании оборудования и при этом избежать проблем, связанных с разбавителем, разработали производство эмульсий. Эмульсия — это смесь, содержащая 50—70% битума и 30—50% воды. Чтобы эти компоненты оставались в смешанном состоянии, добавляют эмульгатор, что-нибудь типа мыла. Хотя эмульгатор гораздо дороже, чем битум, его требуется всего один процент.

Из готового материала вода испаряется точно так же, как и разбавитель, и в результате образуется твердый асфальт. С эмульсиями можно работать при более низких температурах по сравнению со всеми остальными сортами битума, поскольку добавление воды для облегчения работы не требует больших затрат.

Для строительства дорог обычно используют мягкие битумы с индексом пенетрации 200—300. Для промыш-

ленных целей применяют материал, для которого эта величина составляет 40—50. Для кровельных материалов (гонт, толь, пергамин) и для настилки полов (влагонепроницаемые покрытия, плитка) битумы часто смешивают с глиной..

Один любознательный инженер обнаружил, что частицы битума в эмульсиях отрицательно заряжены, такие эмульсии называются *анионными*. Некоторые наполнители, которые используют в смесях с битумом, также отрицательно заряжены. Поэтому иногда оказывается трудно полностью смешать наполнитель с битумной эмульсией, особенно если это проделывают в сырую погоду, когда возможны электрические токи. Для борьбы с этим явлением придумали специальные эмульсии, в которых частицы битума заряжены положительно. Такие эмульсии, которые называют *катионными*, охотно совмещаются с наполнителем. Для дорожных работ в основном применяют катионные эмульсии.

ОСТАТОЧНЫЕ ТОПЛИВА

Остаточное топливо — это то, что остается, когда все нефтепродукты уже приготовлены (поэтому оно и называется остаточным). Во многих странах за пределами США остаточное топливо — это всего лишь остаток от перегонки сырой нефти, то есть *мазут.** В США мазут в основном используется как сырье для вакуумной перегонки. В этом случае основным ингредиентом *остаточных нефтепродуктов* является остаток от вакуумной перегонки (пек).

Остаточные нефтепродукты всегда труднее выгодно продать, чем все прочие виды топлива, по двум причи-

* В России к остаточным нефтяным топливам относятся топлива, содержащие нефтяные остатки. Кроме топочных мазутов, они представлены моторными топливами ДТ и ДМ (топлива для среднеоборотных дизелей), высоковязкими судовыми топливами, а также флотскими котельными мазутами

нам, одна из которых физическая, а другая экономическая. Во-первых, их транспортировка и использование требуют специального оборудования типа подогреваемых трубопроводов и резервуаров, так как иначе топливо застывает. Во-вторых, что более важно, его количество и состав практически невозможно произвольно менять, поскольку остаточное топливо состоит из отходов от производства других продуктов.

Получение остаточного топлива

Так как остаточное топливо является побочным продуктом, требования, предъявляемые к товарному продукту, достаточно расплывчаты. Наиболее важной характеристикой является вязкость, которая показывает, насколько жидкость сопротивляется течению, как это показано на рисунке 14.3 (вязкость кленового сиропа больше, чем вязкость воды). Стандартной единицей вязкости является *сантистокс*. Поскольку вязкость меняется в зависимости от температуры (горячий сироп течет лучше, чем холодный), вязкость в сантистоксах измеряют при 80°C или при 100°C. К остатку от вакуумной перегонки обычно добавляют какой-либо разбавитель (*дистиллятный нефтепродукт)* для того, чтобы достичь максимальной приемлемой вязкости. Обычно в качестве разбавителя используют какую-либо тяжелую маловязкую фракцию, которая представляет собой небольшую ценность в качестве сырья, например, для крекинга. Скажем, это может быть крекинг-газойль, если он есть.

Другим нормируемым показателем является содержание серы. Допустимое выделение серы из промышленных топлив изменяется в широких пределах в зависимости от географического положения и от требований потребителя. Остаточное топливо может быть сернистым и малосернистым. Граница между этими категориями находится в области содержания 0,5—1% серы по массе. Содержание серы зависит в основном от состава исходной сырой

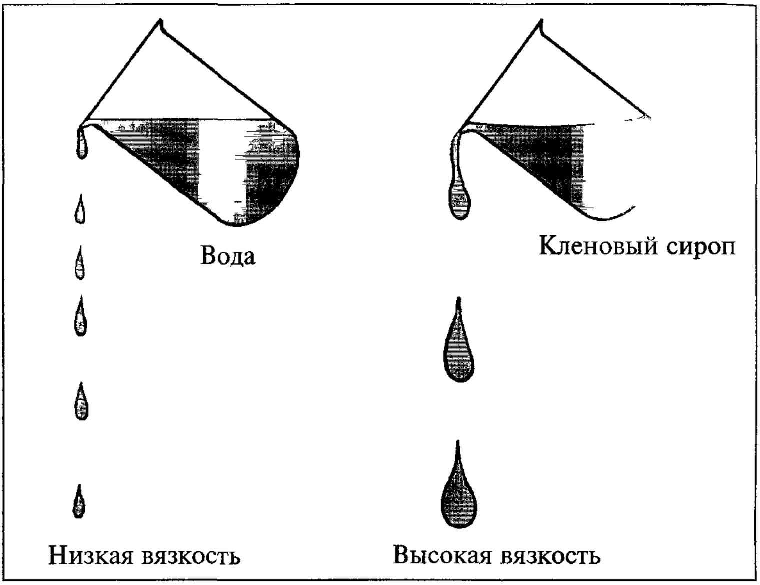


Рис. 14.3. Вязкость как сопротивление течению

нефти Методика удаления серы из остаточного топлива требует сложного дорогого оборудования, которое будет описано в следующей главе. Таким образом, разница в цене между сернистым и малосернистым продуктом отражает затраты на обессеривание, а также возрастающие потребности в малосернистых остаточных топливах.

Наконец, как и в случае дистиллятных топлив, для остаточных топлив имеет значение температура вспышки Поскольку для перекачивания остаточных топлив требуется нагревание, температура вспышки в данном случае еще более важна. В то же время остаточное топливо служит отстойником, в который можно слить множество разнообразных ненужных продуктов. Температура вспышки является фактором, ограничивающим возможности такого сливания.

На нефтеперерабатывающих заводах в Карибском регионе внедрена методика, позволяющая увеличить прода-

жу остаточных топлив, полученных из высокосернистых сырых нефтей. Серу удаляют из газойлевых фракций с использованием относительно дешевого процесса гидроочистки, который описан в следующей главе. Остаточные продукты, которые получаются при смешивании высокосернистого остатка с установки вакуумной перегонки с обессеренным газойлем, уже удовлетворяют нормативам по содержанию серы. Про такую деятельность кое-где говорят «против загрязнения полезно разбавление».

XV
ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА, СЕРЫ И ГИДРООЧИСТКА

Нехорошо пахнет тот, кто всегда хорошо пахнет.

***Децимус** Магнус **Авсоний**. «Эпиграммы»*

В сырой нефти можно найти примеси самых разных видов. Во время перемещения нефтяных фракций по установкам нефтеперерабатывающего завода эти примеси могут оказывать вредное влияние на оборудование, катализаторы и качество конечных продуктов. Кроме того, содержание многих примесей в нефтепродуктах официально или неофициально ограничивается.

Гидроочистка выполняет важную функцию, удаляя многие примеси из различных нефтепродуктов. Жизненно важным компонентом для процесса гидроочистки является водород.

Гидроочистка

Нефтяные фракции, содержащие углеводороды C_6 и более тяжелые, весьма вероятно, содержат и органические соединения серы. Атомы серы могут быть присоединены к атомам углерода в разных положениях молекул и, таким образом, с химической точки зрения, сера входит в состав фракции. Гидроочистка позволяет оторвать атомы серы от молекул углеводородов.

В настоящее время гидроочистке подвергают светлые дистилляты прямой перегонки, выкипающие при температурах ниже 350°С, в том числе и дистилляты, направляемые на платформинг, аналогичные дистиллятам из сырья вторичного происхождения (газойли каталитического крекинга и коксования), тяжелые газойли, поступающие на каталитический крекинг, а также другие продукты. — Прим. ред.

Поток нефтепродукта смешивают с током водорода и нагревают до 260—425°C (500—800°F). Затем смесь нефтепродукта и водорода направляют в реактор, заполненный катализатором в форме таблеток (см. рис. 15.1). *Для гидроочистки нефтяных продуктов от сернистых соединений обычно применяют кобальтмолибденовый или никельмолибденовый катализатор на носителе — оксиде алюминия. — Прим. ред.* В присутствии катализатора происходит несколько химических реакций:

1. Водород соединяется с серой с образованием сероводорода (H_2S).
2. Некоторые соединения азота превращаются в аммиак.
3. Любые металлы, содержащиеся в нефти, осаждаются на катализаторе.
4. Некоторые олефины и ароматические углеводороды насыщаются водородом; кроме того, в некоторой степени идет гидрокрекинг нафтенов и образуется некоторое количество метана, этана, пропана и бутанов.

Поток, выходящий из реактора, направляют в испаритель, где газообразные углеводороды, а также H_2S и малое количество аммиака сразу поднимаются вверх. Чтобы полностью отделить все эти легкие продукты, на выходе из реактора устанавливают небольшую ректификационную колонну.

Значение процесса гидроочистки постоянно возрастает вследствие двух основных причин:

1. Удаление серы и металлов из фракций, направляемых на дальнейшую переработку, является важной защитой для катализаторов процессов риформинга, крекинга и гидрокрекинга.
2. Согласно законам о чистом воздухе, допустимое содержание серы в нефтепродуктах постоянно снижается, что требует обессеривания дистиллятов и реактивных топлив.

Гидроочистка остаточных нефтепродуктов. Так же, как и прочие продукты, остаточные топлива должны удовлетворять нормам по защите окружающей среды. Поэто-

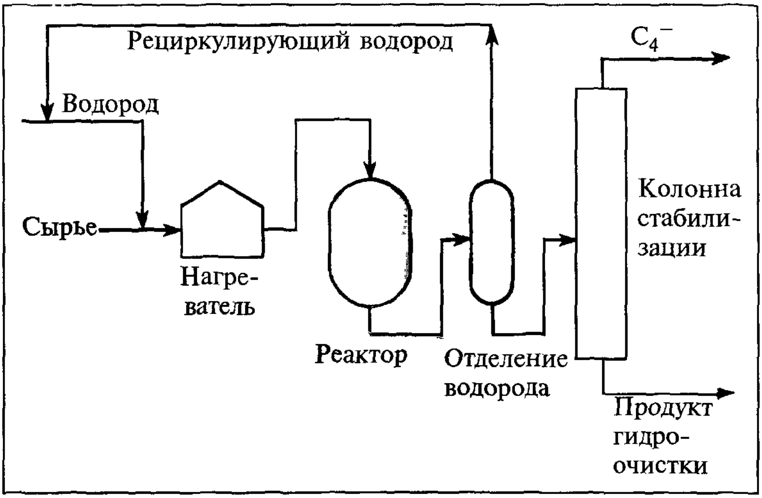


Рис. 15.1. Установка гидроочистки.

му, хотя и с некоторым опозданием, были созданы установки для их обессеривания. Хотя технологические схемы этих установок похожи на схемы установок для гидроочистки легких фракций, необходимое оборудование, а также получаемые продукты отличаются. Остаточные нефтепродукты характеризуются низкими соотношениями водород/углерод, поэтому, несмотря на присутствие избытка водорода, в реакторе нужно поддерживать высокое давление для предотвращения коксообразования. Получается, что установка для гидроочистки остатков должна быть столь же прочной, как установка гидрокрекинга, а это весьма дорого.

Продукт, выходящий с установки гидроочистки остатка, содержит большее количество легкокипящих погонов. Дело в том, что из этих больших молекул типа «триметил-пчелиные-соты» нельзя просто удалить серу, азот и металлы, не разрушив при этом буквально всей молекулы. Вот поэтому и получаются молекулы меньшего размера.

Гидроочистка реактивного топлива. Гидроочистка используется для улучшения показателей горения дистиллятных топлив, особенно реактивного топлива. Кероси-

новая фракция может содержать много ароматических углеводородов, которые характеризуются высоким соотношением углерод/водород. При сгорании этих соединений может получаться большое количество дыма из-за недостатка водорода. Между прочим, одним из нормируемых показателей реактивного топлива является *максимальная высотанекоптящегопламени.*

Прибор для измерения этого показателя напоминает керосиновую лампу. Топливо помещают в сосуд, снабженный фитилем, длину которого можно менять и тем самым регулировать величину пламени. Высота некоптящего пламени измеряется как максимальная длина фитиля (в мм), при которой получается некоптящее пламя.

Гидроочистка позволяет улучшить керосин с низкой высотой некоптящего пламени. Во время этого процесса бензольные кольца в молекулах ароматических углеводородов насыщаются водородом и таким образом превращаются в нафтены, которые уже не так коптят при горении.

Гидроочистка пиролизного бензина. При производстве этилена из нафты или газойля получается также *пиролизный бензин* (см. главу XVIII). Этот продукт содержит большие количества *диенов* — это ненасыщенные углеводороды, в молекулах которых по две пары атомов углерода связаны двойными связями. Пиролизный бензин только в малых дозах пригоден для приготовления автомобильного бензина. Он плохо пахнет, своеобразно окрашен и образует смолы в карбюраторе.

При гидроочистке двойные связи насыщаются и большинство нежелательных свойств теряется. Правда, в результате насыщения ароматических циклов может слегка понизиться октановое число.

Получение водорода

Так как на современном нефтеперерабатывающем заводе имеется большое число установок гидрокрекинга и гидроочистки, то важное значение приобретает обеспечение ихводородом. — Прим.ред.

Источником водорода на нефтеперерабатывающем заводе обычно является установка каталитического риформинга. Легкокипящая фракция, поступающая с этой установки, характеризуется высоким соотношением водород/метан; обычно ее подвергают деэтанизации и депропанизации, чтобы повысить концентрацию водорода.

Иногда водорода с установки риформинга оказывается недостаточно, чтобы удовлетворить все потребности нефтеперерабатывающего завода, например, если работает установка гидрокрекинга. Тогда водород получают на установке *конверсии метана с водяным паром,* которая показана на рисунке 15.2.

При поиске возможностей синтеза водорода в качестве потенциального сырья рассматривались различные соединения с высоким содержанием водорода, чтобы получалось как можно меньше отходов и как можно меньше энергии было потрачено впустую. Два соединения, которые в конце концов выбрали, кажутся достаточно очевидными — это метан (CH_4) и вода (H_2O).

Задача процесса конверсии метана с водяным паром состоит в том, чтобы извлечь из этих соединений как можно больше водорода, затратив при этом как можно

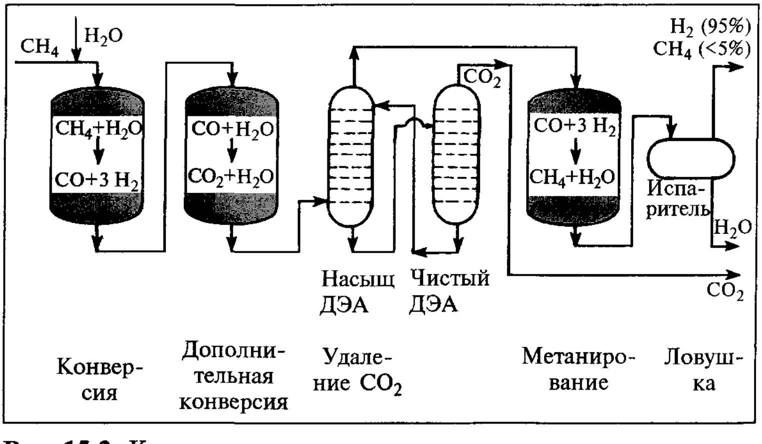


Рис. 15.2. Конверсия метана с водяным паром.

меньше энергии (топлива). Этот процесс осуществляется в четыре стадии с помощью некоторых полезных катализаторов.

1. *Конверсия.* Метан и водяной пар (H_2O) смешивают и пропускают над катализатором при 800°C (1500°F), в результате чего образуется монооксид углерода и водород.

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$$

2. *Дополнительная конверсия.* Не удовлетворившись водородом, который уже образовался, установка выжимает все, что можно, и из монооксида углерода. К смеси прибавляют дополнительное количество водяного пара и пропускают над другим катализатором при 340°C (650°F); в результате образуется диоксид углерода и водород.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

3. *Разделение газов.* Чтобы получить поток с высоким содержанием водорода, его отделяют от диоксида углерода с помощью процесса экстракции диэтаноламином (ДЭА).
4. *Метанирование.* Поскольку присутствие даже небольших количеств оксидов углерода в потоке водорода может оказаться вредным для некоторых областей его использования, на следующей стадии процесса эти примеси превращаются в метан. Процесс идет на катализаторе при 420°C (800°F).

$$CO + 3\ H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H_2O$$

В некоторых случаях в распоряжении переработчиков не оказывается метана, не содержащего серы (природного газа). В этом случае вместо метана можно использовать более тяжелые углеводороды, например пропан или нафту. Такой процесс требует другого оборудования и других катализаторов. Кроме того, он менее энергетически эффективен, но все же работает.

Получение серы

В процессе гидроочистки образуется поток сероводорода (H_2S), смертельно ядовитого газа, который нужно как-то утилизировать. Обычный процесс его превращения включает две стадии: сначала нужно отделить сероводород от прочих газов, а затем превратить его в элементную серу, которая безвредна.

Выделение H_2S. Приблизительно до 1970 г. сероводород с установок нефтеперерабатывающего завода, наряду с прочими газообразными фракциями, в основном использовался как топливо на том же заводе. При сгорании сероводорода в печи образуется диоксид серы (SO_2). В настоящее время законы, регулирующие чистоту воздуха, настолько ограничивают выбросы этого вещества, что это ставит заслон попаданию основного количества сероводорода в топливную систему.

Сероводород можно отделить несколькими химическими способами. Наиболее часто используется экстракция ДЭА. Смесь ДЭА и воду прокачивают сверху вниз через сосуд, заполненный тарелками либо насадкой. Газовая смесь, содержащая сероводород, поступает сни-

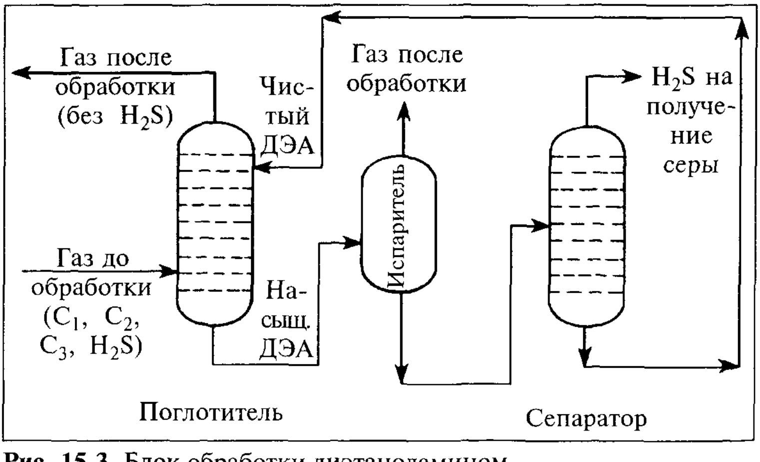


Рис. 15.3. Блок обработки диэтаноламином.

зу. При прохождении потока ДЭА селективно поглощает H_2S. После этого ДЭА, насыщенный сероводородом, фракционируют для отделения H_2S, который затем направляют на установку получения серы, а ДЭА возвращают в процесс. Эта схема аналогична схеме циркуляции тощего масла и жирного масла в процессе деметанизации, который описан в главе VII, посвященной газофракционирующим установкам, с той разницей, что ДЭА избирательно поглощает сероводород и не поглощает углеводороды.

Получение серы. Процесс для превращения H_2S в обыкновенную серу разработал немец по фамилии Клаусс еще в 1885 г. В настоящее время созданы различные варианты этого метода для разных соотношений H_2S и углеводородов, но в основном используется классический двухстадийный процесс с делением потока.

1. *Сжигание.* Часть потока H_2S сжигают в печи, в результате образуется диоксид серы, вода и сера. Сера получается из-за того, что кислорода, который подается в печь, недостаточно для сжигания всего сероводорода до SO_2, а хватает только на сжигание одной трети.

$$2\,H_2S + 2\,O_2 \rightarrow SO_2 + S + 2\,H_2O$$

2. Реакция. Оставшийся сероводород смешивают с продуктами сгорания и пропускают над катализатором. H_2S реагирует с SO_2 с образованием серы:

$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3\,S + H_2O$$

Сера выводится из реакционного сосуда в виде расплава. В большинстве случаев ее хранят и отгружают в расплавленном состоянии, хотя некоторые компании выливают серу в формы и дают ей застыть. В таком виде серу можно хранить сколь угодно долго.

В процессе Клаусса приблизительно 90—93% сероводорода превращается в серу. В зависимости от состояния окружающей среды в данной местности, оставшийся сероводород, который называется остаточным газом, иногда можно сжечь в заводской топливной системе. Кроме

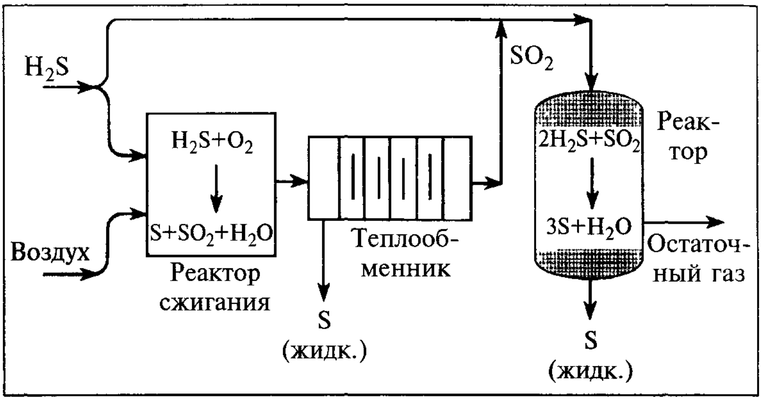


Рис. 15.4. Получение серы по Клауссу.

того, остаточный газ можно переработать для удаления большей части H_2S с помощью более современных методов, таких как процесс *Sulfreen*, процесс Стретфорда или *SCOT* (процесс на основе метода Клаусса, разработанный фирмой Шелл).

УПРАЖНЕНИЯ

1. Определите, какие из приведенных ниже потоков являются сырьем, продуктом или внутренними потоками в процессах гидроочистки, экстракции ДЭА, производства серы по Клауссу и конверсии метана с водяным паром.

H_2S	CH_4
S	H_2
CO	O_2
CO_2	SO_2

i

XVI
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Дорогой Бильбо! Ты уже не тот хоббит, каким был раньше

Дж Р Р Толкиен «Хоббит»

Изомеризация — это перестройка молекул. Данный процесс несколько напоминает каталитический риформинг, с той разницей, что здесь происходит только превращение парафинов в изопарафины. Забавно, что установка изомеризации бутана построена с иной целью, чем установки изомеризации парафинов C_5 и C_6.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БУТАНА

Если на нефтеперерабатывающем заводе работает установка алкилирования, то изобутана обычно оказывается недостаточно по сравнению с количеством пропилена и бутиленов. Если на заводе работает установка гидрокрекинга, то изобутана часто оказывается даже слишком много, и его избыток используют как компонент бензина. Если же такой установки нет, то требуется дополнительное количество изобутана. Есть две возможности — купить его или получить на установке изомеризации бутана.

Технологический процесс

Сырьем для этой установки служит н-бутан или смесь н-бутана и изобутана, которую иногда (если она поступает с установки газофракционирования) называют нефтяными бутанами. Бутан не должен содержать следов олефинов, так как они дезактивируют катализатор.

Бутаны направляют в колонну фракционирования сырья, где изобутан удаляется, а чистый бутан смешивают с небольшим количеством водорода и хлорорганическо-

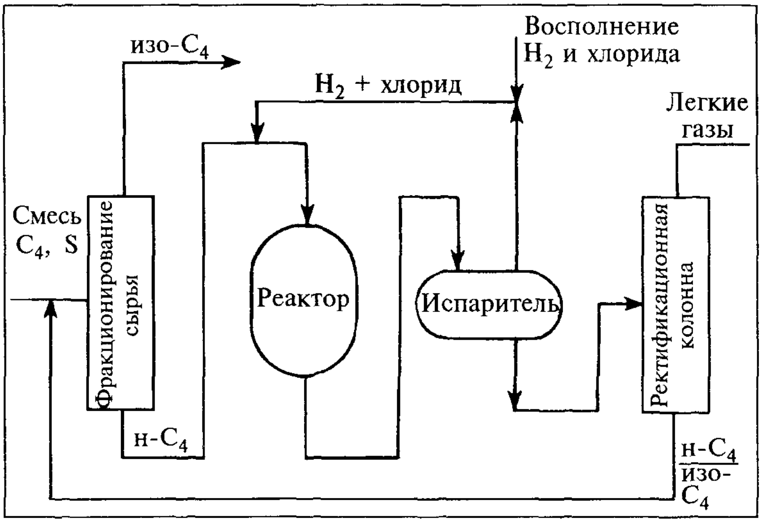


Рис. 16.1. Установка изомеризации бутана.

го соединения (которое выполняет роль промотора) и направляют в реактор, содержащий платиновый катализатор. На этом катализаторе н-бутан превращается в свой изомер — изобутан.

Поток, выходящий из реактора, на 60% состоит из изобутана, а оставшиеся 40% — это н-бутан, пропан и более легкие газы. В ректификационной колонне легкие продукты отделяют и направляют в топливную систему, а бутаны снова направляют в колонну фракционирования сырья, где н-бутан отделяют и возвращают в процесс.

Выходы продуктов. Если посчитать количества участников процесса, то окажется, что изобутана получается несколько больше, чем используется бутана (это опять вызвано фокусом с плотностью). По сути дела, на установку входит н-бутан, а выходит изобутан, вот и все.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ C_5/C_6

Запрет на применение тетраэтилсвинца (ТЭС) и требования существенного снижения содержания ароматичес-

ких углеводородов в бензинах заставляют нефтеперерабатывающие заводы подыскивать новые возможности по введению высокооктановых компонентов в бензин. Одним из таких способов является процесс изомеризации парафиновых углеводородов C_5/ C_6. — Прим. ред.

Нормальный пентан, который характеризуется октановым числом 62 (ИОЧ), превращается в изопентан, ИОЧ которого 92. В случае гексана изменение ИОЧ в результате изомеризации еще более значительно: от 25 до примерно 75. Стандартная смесь, содержащая н- и изопентаны и гексаны, облагораживается в этом процессе (ИОЧ меняется от 73 до 91).

Сырьем для установок изомеризации могут быть прямогонные легкие бензиновые фракции или легкие бензины гидрокрекинга. — Прим. ред.

Так же как и установка изомеризации бутана, установка изомеризации пентан-гексановой смеси может включать колонну фракционирования сырья, в которой нормальные углеводороды концентрируются, а углеводороды изостроения отделяются. После этого нормальные парафины смешивают с водородом и небольшим количеством органического хлорида и подают в реактор. На платиновом катализаторе, находящемся в реакторе, примерно половина сырья изомеризуется, так что продукт, выходящий из реактора, *(изомеризат)* можно фракционировать, и полученный при этом нормальный пентан можно возвращать в процесс вплоть до полной конверсии. Так как гексаны кипят при более высокой температуре, чем н-пентан, а изопентан кипит при более низкой температуре, то для разделения гексанов требуются дополнительные приспособления; поэтому иногда более выгодно не проводить рециркуляцию н-гексана.

Выходы продуктов. Изомеризация углеводородов C_5/C_6 несколько сложнее, чем изомеризация бутана. В продуктах содержится 2—3% легких газов (C_4^-). В зависимости от количества рециркулята, октановое число (ИОЧ) изомеризата меняется от 80 до 91, при этом чем больше энергетические затраты (фракционирование, перекачивание), тем больше октановое число.

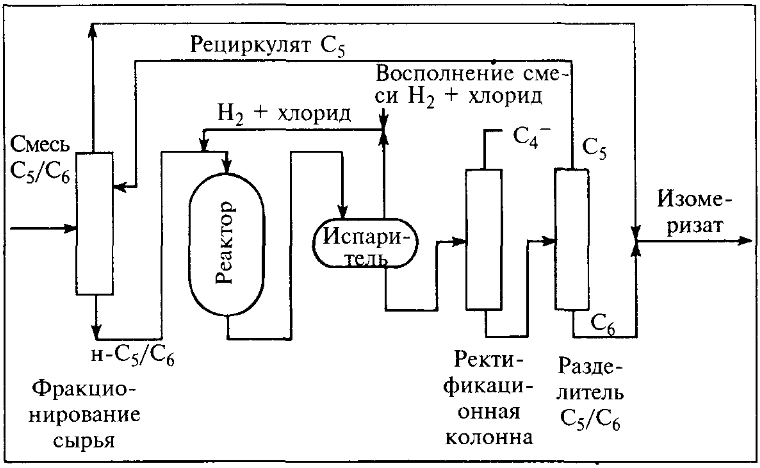


Рис. 16.2. Установка изомеризации C_5/C_6.

Резюме. Изомеризация бутана, при которой н-бутан превращается в изобутан, нужна для получения необходимого сырья для процесса алкилирования. Изомеризация C_5/C_6 является методом увеличения октанового числа легких компонентов бензина за счет превращений н-пентана и н-гексана, которые содержатся в большом количестве в легком прямогонном бензине.

XVII
ИЗВЛЕЧЕНИЕ АРОМАТИКИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Только мы и остались
Мэтью Арнольд «Часовня в Рагби»

В 1907 г. человек по фамилии Эделану разработал процесс для выделения большей части ароматических соединений из углеводородной смеси. Этот процесс пригоден и в тех случаях, когда температуры кипения ароматики близки к температурам кипения прочих компонентов смеси. В этих условиях перегонка не приведет к успеху, поэтому процесс Эделану, использующий экстракцию (извлечение) растворителем, был значительным шагом вперед.

Применение

Выделение ароматических соединений из нефтепродуктов может понадобиться по двум причинам: если ароматические углеводороды оказывают вредное действие на качество смеси, в которой находятся, либо если они могут оказаться более полезными, будучи выделенными из смеси, чем оставаясь в ней. Можно привести целый ряд примеров, с некоторыми из них мы уже встречались.

1. Керосин с высоким содержанием ароматических соединений характеризуется малой высотой некоптящего пламени.
2. Растворители типа керосина, в зависимости от содержания ароматики, имеют разные области применения в промышленности.
3. Бензол, толуол и ксилолы, выделенные в индивидуальном виде, широко используются в химической промышленности.

4. При удалении ароматики из тяжелого газойля повышается качество получаемых из него смазочных масел.

Технологический процесс

Процесс экстракции основан на способности некоторых соединений избирательно растворять некоторые другие соединения. В данном случае определенные растворители растворяют ароматические соединения, но не растворяют парафины, олефины и нафтены. Мы не будем разбираться, почему так происходит, поскольку это слишком сложный вопрос.

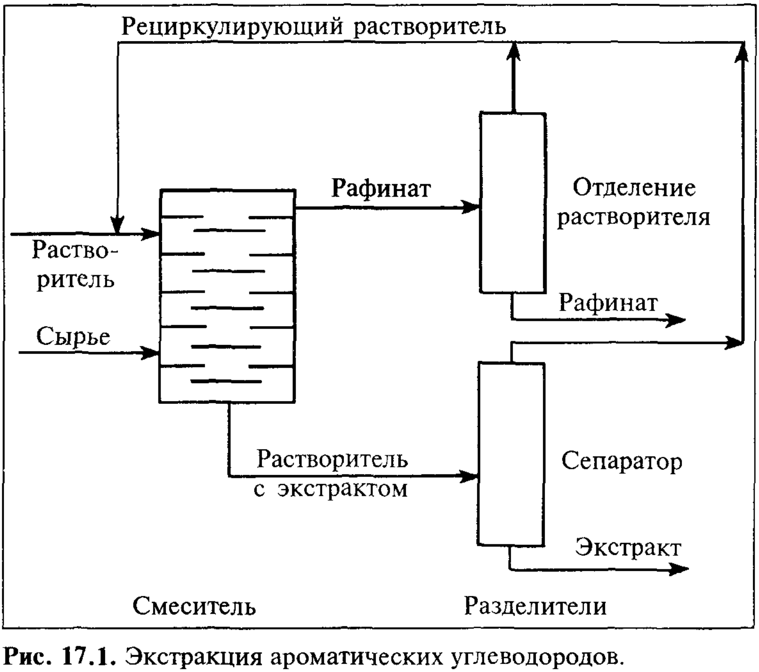


Рис. 17.1. Экстракция ароматических углеводородов.

Принципиальное требование к растворителю — это то, чтобы растворитель, содержащий ароматические вещества, легко отделялся от остальных компонентов смеси. Рассмотрим для примера керосин и предположим, что он содержит много ароматических соединений. Нальем полстакана керосина и добавим постакана растворителя; в данном случае, это будет жидкий диоксид серы. После перемешивания жидкость легко разделится на два слоя: в нижнем слое будет керосин, а в верхнем — диоксид серы. Однако объем нижнего слоя окажется меньше половины стакана, а объем верхнего слоя больше, так как ароматические соединения перешли из керосина в диоксид серы.

Если слить диоксид серы, то ароматические соединения можно легко добыть из него обычной перегонкой. Этот двухстадийный процесс называется *периодической экстракцией.*

Зная, как осуществляется периодический процесс, нетрудно представить себе непрерывный вариант. На рисунке 17.1 изображено три системы колонн. Сырье подается снизу в сосуд (смеситель), содержащий лабиринт отбойных перегородок (иногда перегородки движутся, как, например, в *смесителе с вращающимся диском).* Растворитель поступает в верхнюю часть колонны и затем продвигается по ней вниз, растворяя при этом ароматические соединения *{экстракт).* Оставшаяся углеводородная смесь, которая поднимается вверх, называется *рафинат.*

Продукты, выходящие из смесителя, поступают в две колонны, в одной из которых рафинат очищается от растворителя, который мог в него случайно попасть, после чего растворитель возвращается в смеситель. В другой колонне экстракт отделяется от растворителя, отсюда растворитель также возвращается в процесс.

Ниже перечислены растворители, которые применяются в различных вариантах процесса.

1. Очистка керосина: жидкий SO_2, фурфурол.
2. Очистка смазочных масел: жидкий SO_2 в смеси с бензолом, фурфурол, фенол, жидкий пропан (отделение парафинов от асфальтенов).

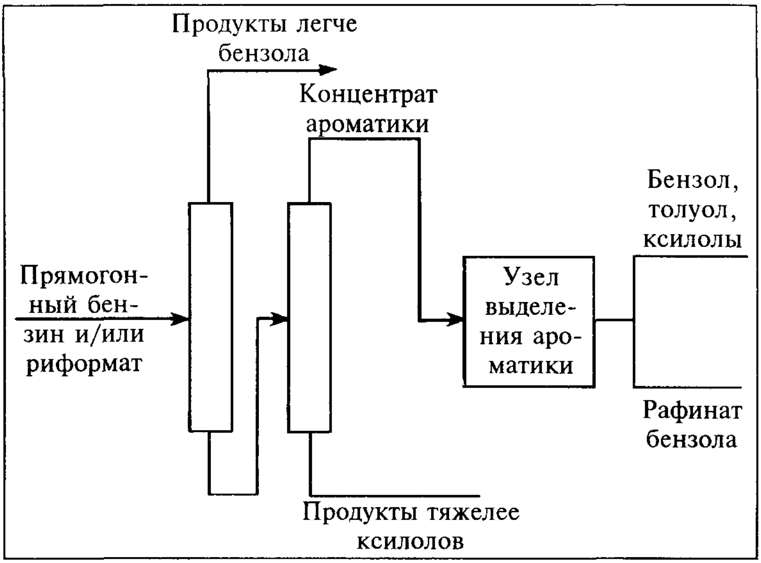


Рис. 17.2. Извлечение бензола, толуола и ксилолов.

3. Бензин: сульфолан, фенол, ацетонитрил, жидкий SO_2.*

Выделение бензола

Самым распространенным применением экстракции ароматики является выделение бензола, толуола и ксилолов (в основном бензола) в индивидуальном виде. Чтобы этот процесс был эффективным, сырье для экстракции предварительно превращают в *концентрат ароматики,* выделяя узкую фракцию из риформата или прямогонного бензина, как показано на рисунке 17.2. Содер-

* Фурфурол — гетероциклическое кислородсодержащее соединение; фенол — ароматическое гидроксилсодержащее соединение; сульфолан — циклический сульфон; ацетонитрил — CH_3CN.

жание бензола в полученном концентрате повышено, что делает процесс экстракции более эффективным.

Одно наименование на этом рисунке сбивает с толку. *Рафинат бензола* не содержит бензола. Это остаток от концентрата после извлечения из него бензола (наряду с другими ценными соединениями). Поэтому рафинат является гораздо менее ценным продуктом, чем концентрат ароматики, особенно как компонент автомобильного бензина.

XVIII
ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛЕНА

То жарко, то холодно, ничто не вечно
Джордж Петти «Маленький дворец»

Химическим производством, наиболее тесно связанным с переработкой нефти, является производство этилена. Именно поэтому компании, которые занимаются и химическим производством, и нефтепереработкой, часто строят установки по производству этилена — они перекидывают мостик от одного к другому. Производство этилена правильнее называть *производством олефинов*; кроме того, встречаются названия «крекинг этилена» (что неправильно), «крекинг водяного пара» (так как сырье смешивают с водяным паром), а также «крекинг...» с добавлением названия одного из видов сырья (например, этана).

Установки по производству олефинов сконструированы так, чтобы производить крекинг разных видов сырья, а именно:

этана,
этан-пропановой смеси,
пропана,
бутана,
нафты,
газойля.

Сначала эти установки должны были производить этилен для того, чтобы удовлетворить растущие аппетиты химической промышленности, для которой этилен — важнейший строительный блок. Производить пропилен было несколько менее интересно, так как большие запасы этого углеводорода всегда имелись на установке алкилирования, откуда его можно было стащить, если возникала такая необходимость. Таким образом, на ранних стадиях развития большинство установок по производству

олефинов были рассчитаны на крекинг этана или этан-пропановой смеси, так как этан превращается в этилен с высоким выходом (см. таблицу, приведенную ниже).

Развитие техники в последующие годы привело к использованию более тяжелого сырья, так как это сырье более доступно, а также потому, что нафта или газойль превращаются на этой установке в высокооктановые компоненты бензина. В настоящее время некоторое количество крупных олефиновых производств, размером со средний нефтеперерабатывающий завод, включены в систему нефтепереработки и производят значительные количества бензина.

	Выход, фунт на фунт сырья				
Сырье	Этан	Пропан	Бутан	Нафта	Газойль
Этилен	0,77	0,40	0,36	0,23	0,18
Пропилен	0,01	0,18	0,20	0,13	0,14
Бутилен	0,01	0,02	0,05	0,15	0,06
Бутадиен	0,01	0,01	0,03	0,04	0,04
Топливный газ	0,20	0,38	0,31	0,26	0,18
Бензин	—	0,01	0,05	0,18	0,18
Газойль	—	—	—	0,01	0,12
Жидкое топливо	—	—	—	—	0,10

Взаимосвязь между операциями

Олефиновая установка вбирает в себя некоторое количество бросовых потоков нефтеперерабатывающего завода. Например, газы с установки каталитического крекинга часто направляют в топливную систему, хотя они содержат этан, этилен, а также некоторое количество пропана и пропилена. Однако при наличии олефиновой установки эти компоненты можно разделить и использовать более эффективно.

Некоторые виды нафты имеют низкие октановые числа и поэтому представляют небольшую ценность как ком-

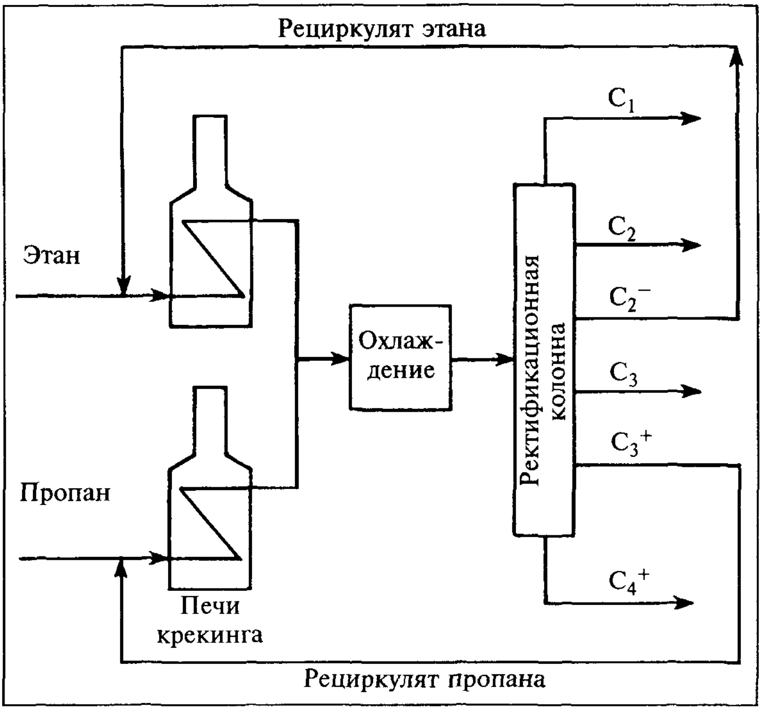


Рис. 18.1. Производство олефинов. Крекинг этан-пропановой фракции.

поненты бензина. Примером является рафинат бензола. Эти потоки могут служить хорошим сырьем для производства олефинов, не только потому, что они больше никуда не годятся, но и потому, что в качестве побочных продуктов производства этилена при этом получаются высокооктановые компоненты бензина.

В то же время, некоторые установки нефтеперерабатывающего завода служат дополнением для установки производства этилена. Например, бутилены и более тяжелые побочные продукты с этой установки находят применение в процессах переработки нефти. Нигде, кроме нефтеперерабатывающего завода, эти продукты товарной ценности не представляют.

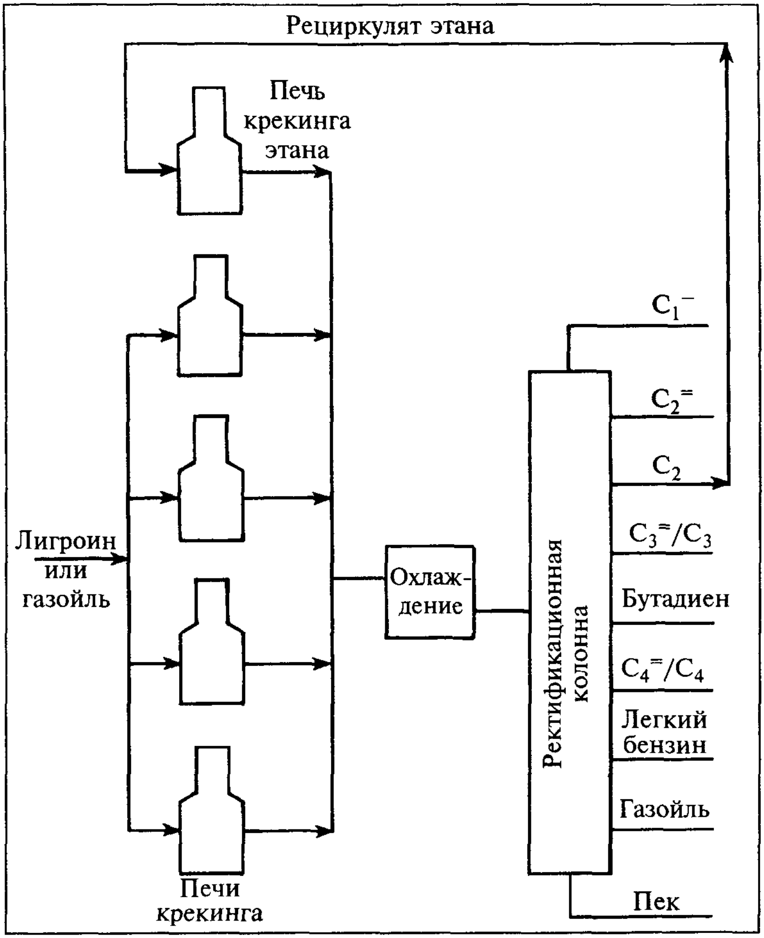


Рис. 18.2. Производство олефинов. Крекинг высококипящих фракций.

Технологический процесс

Установки, в которых осуществляется крекинг этана или пропана, представляют гобой простейший вариант, но они позволяют изучить основы процесса. Этан и пропан по отдельности либо в виде смеси поступают в печь крекинга, где они пребывают короткое время при высо-

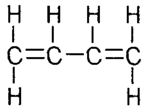


Рис. 18.3. Бутадиен.

кой температуре, а затем происходит быстрое охлаждение; в результате образуется большое количество этилена (рис. 18.1). Что касается режима работы и сырья, установка по производству олефинов — это фактически обычная установка термического крекинга.

Этан и пропан не расходуются полностью за один проход через печи крекинга. Поэтому в ректификационной колонне эти газы отделяются и снова направляются в процесс. Обычно этан рециркулирует до уничтожения, а пропан частично выходит вместе с пропиленом. Существует три торговых марки пропилена, в зависимости от содержания примеси пропана: пропилен для полимеризации (97—99% основного вещества), химически чистый пропилен (92—95%) и нефтяной пропилен (50—65%).

На установке, предназначенной для крекинга более тяжелого сырья (нафты или газойля), образуется этан. Поэтому такие установки также содержат печь для переработки возвращенного этана (см. рис. 18.2). Выходы обычно указывают с учетом рециркуляции, а не за один проход.

Поток, который остается на олефиновом заводе, а не уходит в секцию переработки нефти, состоит из бутадиена (рис. 18.3). Бутадиен является *диеновым* углеводородом, его формула C_4H_6, и молекула содержит две двойных связи. Благодаря двум двойным связям, это вещество очень реакционноспособно и используется для производства каучуков и пластмасс.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Сколько сырья (бар/сут) потребуется для работы типичной установки по производству олефинов, производящей 1 млрд. фунтов этилена в год. В качестве сырья установка использует следующие продукты:

   этан (3,2 фунт/гал),
   пропан (4,24 фунт/гал),
   нафта (6,4 фунт/гал),
   газойль (7,3 фунт/гал).

2. Имеется установка крекинга этан-пропанового сырья с производительностью 500 млн. фунтов этилена в год. В настоящее время сырьем является смесь, состоящая из 70% этана (по объему) и 30% пропана, при этом установка работает с полной производительностью. Внезапно возникли трудности на рынке пропилена, и компания решила производить пропилен только в количестве 20 млн. фунтов в год. Сколько сырья перерабатывалось на установке до сих пор, сколько при этом получалось пропилена, и сколько этана теперь следует использовать вместо пропана, чтобы соотношение продуктов изменилось нужным образом?

XIX
ПРОСТАЯ И СЛОЖНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Простота редко встречается в наше время.
Публий Овидий Назон. «Искусство любви»

В начале 80-х гг. бизнесмены и экономисты, имевшие дело с нефтепереработкой, совершили интеллектуальный прорыв. Они обнаружили, что состав оборудования, эксплуатируемого на различных заводах, существенно влияет на цену нефтепродуктов и сырой нефти, а также на извлекаемую прибыль. Дальнейшее изучение этой проблемы привело к появлению терминов *простая* и *сложная* (или *комплексная)* переработка, которые теперь прочно вошли в словарь нефтепереработчиков.

Как и многие слова в английском языке, термины *простая* и *сложная* были взяты из другого контекста, имеющего лишь косвенное отношение к данному вопросу. За двадцать лет до этого, в 60-е годы, Вилбур Е. Нельсон разработал шкалу *коэффициентов сложности.* Его задача состояла в создании общего подхода к определению необходимых *капиталовложений* для строительства новых нефтеперерабатывающих заводов разных типов. В рамках схемы Нельсона капиталовложения на строительство каждой крупной единицы оборудования были отнесены к соответствующей величине для установки перегонки сырой нефти, сложность которой принималась за единицу. Всем прочим установкам присваивались коэффициенты, в зависимости от их сложности и стоимости. Например, установка каталитического крекинга имела коэффициент, равный 4,0, то есть она была в четыре раза сложнее, чем установка для перегонки сырой нефти при той же производительности.

Чтобы проиллюстрировать использование коэффициентов сложности, рассмотрим три типа нефтепереработки: переработка, направленная на производство жидкого топлива, на производство бензина и нефтехимическое производство. Схему производства жидкого топлива, показанную на рисунке 19.1, иногда называют *гидрооблагораживание легких фракций,* так как в этом варианте легкие дистилляты, полученные из сырой нефти, перерабатывают с использованием водорода. Источником водорода является каталитический риформинг, в котором фрак-

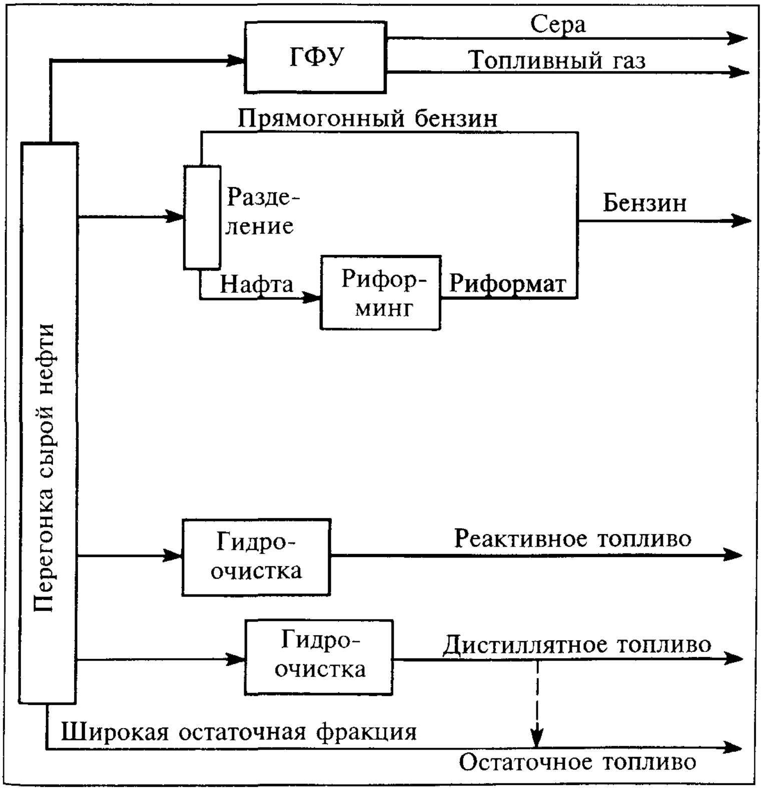


Рис. 19.1. Гидрооблагораживание легких фракций (простая нефтепереработка).

ции типа нафты перерабатываются в качественные компоненты бензина. По этой схеме значительный объем тяжелого газойля при перегонке попадает в остаток, поэтому выход жидкого топлива оказывается достаточно высоким.

Теперь вычислим сложность такой схемы. Для перегонки сырой нефти эта величина по определению равна 1,0. Чтобы вычислить добавочную сложность для остальных процессов, относительную производительность каждой установки следует умножить на соответствующий коэффициент сложности. Например, установка каталитического риформинга забирает 15% продукта с установки перегонки, а ее коэффициент сложности (рассчитанный Нельсоном) равен 4,0. Таким образом, слагаемое для установки риформинга составляет 0,15 x 4,0 = 0,6. Для гидроочистки коэффициент сложности составляет только 0,5, зато эта установка перерабатывает 35% общего потока — произведение этих чисел дает 0,175. Аналогичные действия для прочих установок, входящих в схему гидрооблагораживания легких фракций, приводят к общей величине сложности 2,5 (см табл. 19.1).

Таблица 19.1. Расчет сложности для схемы гидрооблагораживания легких фракций

	Коэффициент сложности	Доля перерабатываемого потока	Сложность
Перегонка сырой нефти	1,0	1,0	1,000
ГФУ	0,5	0,5	0,250
Разделение	0,3	0,30	0,090
Гидроочистка нафты	2,0	0,15	0,300
Каталитический риформинг	4,0	0,15	0,600
Переработка прямогонного бензина	0,5	0,15	0,075
Гидроочистка керосина	0,5	0,15	0,075
Гидроочистка дистиллята	0,5	0,20	0,100
			2,49

А как насчет более сложных вариантов нефтепереработки, при которых большую часть остаточного топлива превращают в бензин или в дистилляты? Для таких схем нефтепереработки *(по бензиновому варианту)* коэффициенты сложности оказываются гораздо выше, так как установки, которые при этом добавляются, очень дороги. Для схемы нефтепереработки по бензиновому варианту, показанной на рисунке 19.2, которая содержит установ-

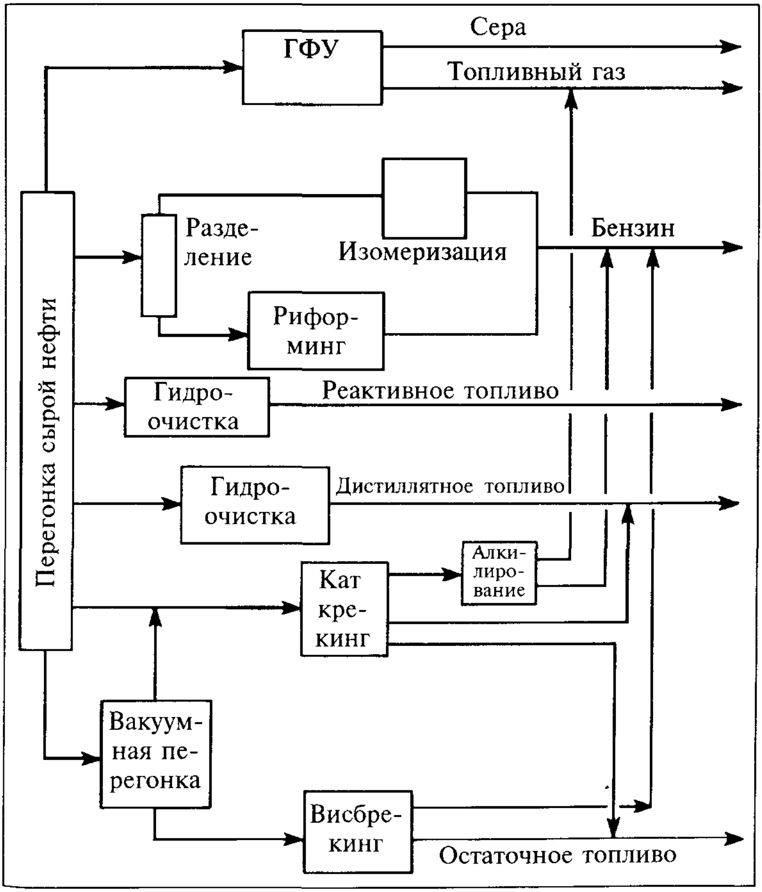


Рис. 19.2. Сложная нефтепереработка (бензиновый вариант)

ки вакуумной перегонки (коэффициент сложности 2,0), каталитического крекинга (6,0), гидрокрекинга (10,0), алкилирования (11,0) и некоторые дополнительные узлы, общая сложность оказывается равной 9—10,0. При такой схеме выход остаточного топлива снижается до 15—20%, а выход бензина может составить 45—55%.

Наибольшей сложностью отличаются схемы нефтепереработки, включающие производство *специальных особо ценных продуктов,* например, смазочных масел или нефтехимической продукции. Соответствующие установки имеют высокие коэффициенты сложности, что отражает уровень капитальных затрат на их строительство. Например, коэффициент сложности для установки извлечения ароматических соединений равен 33, а для производства олефинов он составляет 10—20 (в зависимости от вида сырья и способа переработки выходящих потоков). Не является редкостью схема нефтепереработки с выходом химических продуктов (этилен, пропилен, бутадиен и ароматика) около 10%, имеющая показатель сложности не менее 16.

Вся идея анализа, предложенного Нельсоном, заключалась в том, чтобы иметь возможность построить (и использовать) диаграмму, показанную на рисунке 19.3. Эта диаграмма отображает зависимость стоимости нефтепереработки от ее сложности с учетом эффекта масштаба производства. Числа на вертикальной оси в левой части диаграммы не являются абсолютными величинами — эта шкала должна быть откалибрована в зависимости от реальной стоимости сооружения установки для перегонки сырой нефти определенного типа в данный момент времени с учетом инфляции. Остальная часть диаграммы показывает, как влияет на удельные капитальные вложения показатель производительности (мощности) завода по переработке сырой нефти (традиционная характеристика «масштаба производства») в сочетании со сложностью (более тонким технологическим показателем, характеризующим масштаб производства в его современном понимании).

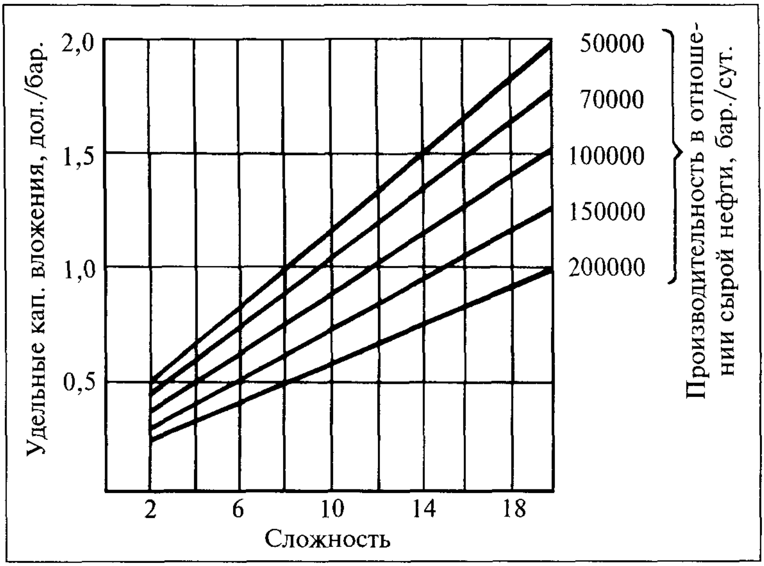


Рис. 19.3. Зависимость стоимости нефтеперерабатывающего завода от сложности.

Новый взгляд на сложность

Система Нельсона была разработана в эру растущей переработки дешевой арабской нефти и задумана для того, чтобы рассчитывать стоимость каждого нового нефтеперерабатывающего завода прежде, чем его строить. Но в 80-х годах интерес сместился из области расширения производства в область эксплуатации, то есть уже требовалось оценивать не капитальные вложения в нефтепереработку, а маржу переработчика. Вы скажете, что идею оценки сложности наверняка приспособили к этим новым требованиям. Так оно и было, и стимулирующую роль здесь сыграл рынок.

Общую концепцию понять несложно: чем более дорогие продукты производит нефтеперерабатывающий завод, тем больше переработчик может позволить себе заплатить за сырье. Но в зыбком мире, где стоимость сырья,

цена продукта и размер прибыли постоянно меняются, не все так уж лежит на поверхности. Рассмотрим для примера такую ситуацию.

Завод, работающий по схеме гидрооблагораживания легких фракций, перерабатывает высокосернистую нефть из Западного Техаса и продает продукты на местном рынке. Другой завод, работающий по схеме производства бензина, делает то же самое. В таблице 19.2 представлен некий гипотетический экономический расчет. Видно, что если оба завода будут покупать сернистую Западно-Техасскую нефть по цене 28 дол./бар., а цены на продукцию будут соответствовать указанным в таблице, бензиновый завод может рассчитывать на более высокую прибыль. В случае более сложной схемы переработки маржа переработчика выше, чем в случае менее сложной (простой) схемы. Это достаточно очевидно.

Но стоит тронуть лишь одну переменную, как результат окажется несколько иным (табл. 19.3). Давайте вместо сернистой нефти из Западного Техаса по цене 28 дол./бар. возьмем очень тяжелую сырую нефть месторождения Mayan (Мексика) по цене 26 дол./бар. По кривым разгонки и другим характеристикам эта нефть отличается от Западно-Техасской, однако оборудование на обоих заводах остается тем же. Выходы продуктов на этот раз будут другими, и посмотрите, что стало с маржой переработчика! Завод, работающий по простой схеме, зарабатывает почти столько же денег, что и завод, работающий по сложной.

Здесь можно сделать несколько важных наблюдений.

1. Переработка нефти месторождения Mayan на разных типах заводов, простом и сложном,* примерно одинаково выгодна.
2. Завод, работающий по простой схеме, не может себе позволить перерабатывать сернистую нефть из Западного Техаса. Ее стоимость слишком высока для того

* Заводы в тексте и в таблицах называются по-разному (простой соответствует варианту гидрооблагораживания легких фракций, а сложный — бензиновой схеме переработки), чтобы Вы не забывали, о чем речь

Таблица 19.2. Переработка сернистой нефти из Западного Техаса стоимостью 28 дол./бар.

	Гидрооблагораживание легких фракций			Бензиновый вариант		
	Об.%	Стоимость единицы объема или цена, дол.	Выручка или общая стоимость, дол.	Об.%	Стоимость единицы объема или цена, дол	Выручка или общая стоимость, дол.
Западно-Техасская сернистая нефть	100	28	28,00	100	28	28,00
Бензин	30	32	9,60	50	32	16,00
Реактивное топливо	10	32	3,20	19	32	6,08
Дистиллятное топливо	20	31	6,20	17	31	5,27
Остаточное топливо	35	27	9,45	20	27	5,40
Заводское топливо (со знаком минус — прирост объема)	5	—	—	−6	—	—
Общий выход	100		28,45	100		32,75
Затраты на переработку	100	1	1,00	100	3	3,00
Маржа переработчика	100		−0,55	100		1,75

Таблица 19.3. Переработка нефти Mayan стоимостью 26 дол./бар.

	Гидрооблагораживание легких фракций			Бензиновый вариант		
	Об.%	Стоимость единицы объема или цена, дол.	Выручка или общая стоимость, дол	Об.%	Стоимость единицы объема или цена, дол.	Выручка или общая стоимость, дол
Нефть Mayan	100	26	26,00	100	26	26,00
Бензин	10	32	3,20	25	32	8,00
Реактивное топливо	5	32	1,60	5	32	1,60
Дистиллятное топливо	20	31	6,20	25	31	7,75
Остаточное топливо	60	27	16,20	45*	27	12,15
Заводское топливо (со знаком минус — прирост объема)	5	—	—	—	—	—
Общий выход	100		27,20			29,50
Затраты на переработку	100	1	1,00	100	3	3,00
Маржа переработчика	100		0,20	100		0,50

* *В оригинале, по-видимому, ошибочно указан выход остаточного топлива по бензиновому варианту 50 об.%, что не согласуется с соответствующим значением выручки в таблице и последующими рассуждениями автора.— Прим. ред.*

набора продуктов, в который она здесь превращается. Завод, работающий по сложной схеме, выпускает достаточное количество светлых продуктов, чтобы иметь положительную маржу.

3. Возможно, «сложный» завод нарочно вздул цену на эту сырую нефть, чтобы «простой» завод не мог ее покупать.

4. Выходы продуктов из нефти месторождения Mayan таковы, что «сложный» завод вряд ли сможет поднять на нее цену так, чтобы «простой» завод лишился и этого сырья. Цена на эту нефть и так достаточно высока (26 дол./бар.), так что ни один из заводов не получает слишком большой маржи (0,20—0,50 дол./бар.).

Хотя третье из приведенных наблюдений может показаться важным, оно может оказаться и большим преувеличением. Вполне вероятно, что нефти месторождения Mayan имеется так много, что потребности «сложных» заводов полностью удовлетворяются, и часть этой нефти приходится перерабатывать и на простых заводах (поэтому оба типа заводов и получают примерно одинаковую маржу). Более того, потребности в нефтепродуктах (и, соответственно, их цены) таковы, что для удовлетворения запросов рынка в отношении светлых нефтепродуктов приходится перерабатывать по сложной схеме дополнительное количество сырья (Западно-Техасской нефти).

Для того чтобы решить, какое из указанных обстоятельств играет решающую роль, недостаточно знать величину маржи, которую приносит переработка сырой нефти в тот или иной конкретный момент. В действительности нужно рассматривать гораздо больше переменных параметров. Но мы сейчас покажем, что массу полезной информации можно получить, изучая динамику изменения параметров с течением времени.

Для начала, впрочем, приведем еще один пример. Предположим, что изменилась разница *(дифференциал)* между ценами на светлые (бензин, реактивное топливо, дистиллятное топливо) и остаточные нефтепродукты (*resid/light oil differential*). По данным таблиц 19.2 и 19.3,

Таблица 19.4. Маржа переработчика (в дол.).

	Гидрооблагораживание легких фракций	Бензиновый вариант
Западно-Техасская сернистая		
дифференциал 4,67	−0,35	1,75
дифференциал 8,67	0,70	4,13
Mayan		
дифференциал 4,67	0,20	0,50
дифференциал 8,67	0,65	1,65

эта величина составляет приблизительно 4,67 дол./бар. Пусть она по какой-либо причине увеличилась до 8,67 дол./бар. (светлые нефтепродукты подорожали на 3 дол./бар., а остаточные продукты подешевели на 1 дол./бар.). Результат такого изменения показан в таблице 19.4.

На первый взгляд может показаться, что обоим заводам стало лучше: во всех случаях маржа теперь положительна и выше, чем до изменения. Однако при внимательном изучении можно увидеть, что положение «простого» завода теперь более уязвимо. Дело в том, что разница между маржой переработчика на «простом» и «сложном» заводах также увеличилась. В результате сложный завод получил больше возможностей для маневрирования, например, он может вздуть цены на сырую нефть до такого уровня, что на простом заводе вообще не получат никакой маржи.

Станет ли он это делать? А если «простой» завод больше не сможет перерабатывать сырую нефть и закроется, повлияет ли это на соотношение спроса и предложения на рынке? Повлияет ли это в свою очередь на дифференциал цен на остаточные и светлые нефтепродукты? И не появится ли в результате стимул снова начать переработку нефти по простой схеме?

Отраслевая модель

Все вопросы, приведенные выше, — это лишь пример тех проблем, которые возникают ежедневно в связи с изменением цен на сырую нефть и нефтепродукты, а также величины дифференциала. Чтобы справиться со всем этим, требуется более строгий анализ, который можно найти даже в отраслевой печати.

В целом, нефтеперерабатывающие заводы делятся на простые и сложные, но аналитики также часто употребляют термин «очень сложные». Простые и сложные схемы нефтепереработки приблизительно соответствуют определению Нельсона.

Нефтеперерабатывающий завод, работающий по простой схеме, включает перегонку сырой нефти, гидроочистку средних дистиллятов и каталитический риформинг нафты.

Нефтеперерабатывающий завод, работающий по сложной схеме, включает все то же самое плюс каталитическую крекинг-установку и установки алкилирования и газофракционирования.

Нефтеперерабатывающий завод, работающий по очень сложной схеме, включает все то же самое, что при сложной схеме, плюс установки либо по производству олефинов, либо по сокращению количества остатка (например, установка коксования).

При переработке любой нефти по очень сложной схеме получается больше светлых нефтепродуктов, чем при ее переработке по простой схеме. Например, переработка сернистой нефти из Западного Техаса даст продукты, приведенные в таблице 19.5.

Естественно, для другого типа нефти выходы продуктов будут другими. В стандартной отраслевой модели могут быть рассчитаны выходы нефтепродуктов из каждого сорта сырой нефти для каждой схемы переработки. Это позволяет выяснить, насколько выгодна переработка конкретного сорта нефти по конкретной схеме. Для этого

Таблица 19.5. Сложность переработки нефти и выходы продуктов

	Выход (%)		
	Простая	Сложная	Очень сложная
Бензин	30	50	65
Реактивное топливо	10	19	20
Дистиллятное топливо	20	17	25
Остаточное топливо	35	20	0
Заводское топливо (со знаком минус — прирост объема)	5	−6	−10

результаты расчетов рассматривают двумя разными способами — получая «моментальный снимок» общей отраслевой картины и изучая динамику изменения ситуации в отдельных ее составляющих.

«Моментальный снимок»

Современные средства связи и компьютерные технологии дают возможность еженедельно (или даже ежедневно) рассчитывать и публиковать данные, позволяющие оценить привлекательность для покупателей различных сортов сырой нефти. Учитывают две географические точки — ту, где устанавливают цены на нефтепродукты, и ту, где назначают цену на сырую нефть. Цены на нефтепродукты обычно устанавливаются там, где нефть перерабатывают — на побережье Мексиканского залива (США), в Роттердаме или в Сингапуре. Цена на сырую нефть может назначаться там же, но может и в том месте, где нефть добывают. Во втором случае либо в цене на сырую нефть, либо в ценах на нефтепродукты следует учесть затраты на транспортировку нефти. В таблице 19.6 показано, как удельная выручка от реализации нефтепродуктов на побережье Мексиканского залива (выручка на единицу объема переработанной нефти) путем вычитания стоимости фрахта пересчитывается в показатель,

Таблица 19.6. Чистая ценность нефти для разных схем переработки

Сырая нефть	Удельная выручка		Фрахт	Чистая ценность нефти		
	Простая переработка	Сложная переработка		Простая переработка	Сложная переработка	Цена на сырую нефть
Арабская легкая	30,50	33,50	1,20	29,30	32,50	29,00
Арабская тяжелая	28,50	30,50	1,30	27,20	29,20	26,00
Mayan (Мексика)	26,00	29,00	1,40	24,60	27,60	25,00
Нигерийская легкая	35,10	37,00	1,60	33,50	35,40	30,00
Brent (Северное море)	34,60	36,60	1,50	33,10	35,10	30,00

называемый *чистой ценностью (netback) нефти для переработчика.* Этот показатель сопоставляется с фактической стоимостью нефти в районе месторождения. Таблица составлена для вариантов переработки по простой и сложной схеме на основании рыночных цен на день расчета.

Такой список, который обычно бывает значительно длиннее, позволяет определить, насколько покупка данного сорта сырой нефти будет выгодна для «простого» или «сложного» завода. Сравнивая ценность нефти с ее фактической ценой, Вы можете определить, какие сорта сырой нефти стоит покупать, а какие «кусаются».

Отраслевые тенденции

Чтобы уловить динамику рынка, используют графики вроде того, что показан на рисунке 19.4. На рисунке построена зависимость от времени чистой ценности нефти для простой и сложной схемы переработки сырой нефти (здесь снова учитываются две географические точки) и аналогичные зависимости фактических цен на сырую

Рис. 19.4. Цены на сырую нефть и чистая ценность нефти.

нефть — «официальной» и свободной — в месте добычи. С помощью этого графика можно проследить, как цены на нефтепродукты или на сырую нефть меняются под воздействием рыночных сил. На рисунке 19.4 видно, как падение цен на нефтепродукты (и чистой ценности нефти) сначала вызывает снижение цен на сырую нефть на свободном рынке, а затем и снижение официальных цен.

Даже если Вы заготовили множество таблиц и графиков, ответы не столь очевидны. Но, по крайней мере, начинать всегда стоит с графического или численного сравнения приведенных доходов для вариантов простой и сложной схемы переработки с фактическими ценами на нефть.

XX
СЫРАЯ НЕФТЬ, ГАЗОКОНДЕНСАТ И ГАЗОВЫЙ БЕНЗИН

Сначала Вы берете факты, а потом меняете их как Вам угодно

Марк Твен

Все виды сырья, поступающего на нефтеперерабатывающий завод с мест добычи, как-нибудь называются. Однако их названия мало говорят об их сути, да и звучат очень похоже. Например, в чем разница между сырой нефтью и газоконденсатом, или между нефтяным бензином и газовым бензином?

Добыча нефти на промыслах

Рисунок 20.1 показывает упрощенную схему операций, которые производятся на газовых и нефтяных промыслах. Подземные запасы углеводородов могут существовать в нескольких формах. Скважина, показанная слева, ведет в пласт, закрытый сверху *газовой шапкой.* Через эту скважину добывают *газ газовой скважины,* основным компонентом которого является метан, но 15—20% могут составлять более тяжелые углеводороды, вплоть до газойля.

Когда газ выходит из скважины, он охлаждается и большая часть тяжелых углеводородов сжижается. Смесь поступает в резервуар, который называется *полевой сепаратор.* Иногда его называют просто «широким участком» трубопровода. В этом более широком пространстве давление оказывается ниже, и все газообразные углеводороды, которые находились в растворенном состоянии в

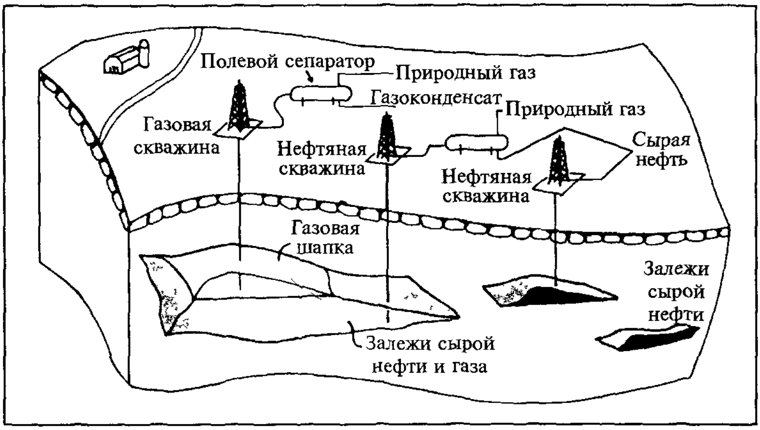


Рис. 20.1. Добыча нефти на промыслах.

жидкости, испаряются. Из верхней части сепаратора выходит *природный газ,* а из нижней части — *газоконденсат.*

Скважина в середине рисунка ведет в тот же пласт залегания, но через нее извлекают сырую нефть, содержащую растворенный природный газ. На поверхности одно отделяется от другого в аналогичном сепараторе.

Наконец, скважина в правой части рисунка ведет в другой пласт залегания, который содержит только нефть. В этом случае сепаратор не нужен.

Дальнейшая переработка. Сырую нефть и газоконденсат можно транспортировать в цистернах на автомобилях или по нефтепроводу. Природный газ почти всегда транспортируют с помощью газопровода. Если газопровода нет, то природный газ можно снова закачать под землю для того, чтобы продолжать связанную с ним добычу нефти.

При транспортировке сырой нефти по нефтепроводу нефти различных сортов, залегающие под землей отдельно, часто смешиваются между собой. Если это удобно, то газоконденсат также можно смешивать с нефтью.

Несмотря на то, что природный газ проходит через полевой сепаратор, он может все еще содержать некоторые компоненты, более тяжелые, чем метан-этановая смесь. Возможна переработка природного газа на уста-

новке газофракционирования с целью извлечения *газового бензина* (жидкой части, содержащейся в природном газе). Газовый бензин состоит из этана, пропана, бутанов и *нефтяного бензина,* который представляет собой смесь углеводородов от пентана до C_9 (или C_{10}). Иногда содержание нефтяного бензина и бутана может оказаться достаточно высоким, так что зимой эти продукты конденсируются непосредственно в газопроводе. В этом случае насосы не смогут перекачивать продукт, и работа остановится. Природный газ с таким составом *обязательно* нужно перерабатывать на установке газофракционирования, чтобы удалить газовый бензин и получить товарный продукт, транспортировка которого не вызовет проблем.

Установки газофракционирования

Для выделения газового бензина можно использовать четыре основных схемы.

1. Охлаждение.
2. Глубокое охлаждение.
3. Абсорбция (поглощение) тощим маслом.
4. Адсорбция на твердом слое (адсорбенте).

В схеме *охлаждения* жидкость-содержащий газ охлаждается до температуры, лежащей в интервале от − 10°C (15°F) до -40°C (−40°F). При такой температуре около 70% этана, 90% пропана и весь бутан (а также более тяжелые компоненты) сжижаются, и их можно отделить фракционированием.

В схеме *глубокого охлаждения* проводится более полное выделение этана. С этой целью температура жидкость-содержащего газа снижается до интервала от —100 до —140°C (от —150 до −225°F), для чего применяется устройство под названием турбодетандер. В этих условиях 90—95% этана и весь пропан (а также более тяжелые компоненты) отделяются от газа.

Абсорбция (поглощение) тощим маслом проводится на более старых установках газофракционирования точно так же, как это проводится на соответствующих установках

нефтеперерабатывающего завода. Обычная процедура позволяет получить около 70% пропана и 100% бутана и более тяжелых компонентов. При использовании охлажденного тощего масла можно добавить к этому 50—75% этана.

Адсорбция на твердом слое — интересный процесс, который используют в тех случаях, когда требуется всего лишь изменить точку росы (то есть удалить только наиболее тяжелые компоненты, которые могли бы сконденсироваться при транспортировке). Многие контракты на продажу газа требуют, чтобы точка росы (температура, при которой начинают образовываться капли) была не выше −10°C (15°F) при давлении в газопроводе около 800 psi (55 атм). В зависимости от конкретного газового потока, для этого может потребоваться полное удаление нефтяного бензина и частичное удаление бутанов.

Некоторые пористые материалы, такие как активированный уголь, силикагель и оксид алюминия, могут заставлять большие объемы паров конденсироваться на их поверхности. Так как жидкость остается на поверхности твердого вещества, этот процесс называется адсорбцией, а не *аб*сорбцией (в последнем случае жидкость оказывается внутри материала). После конденсации достаточного количества жидкости (в данном случае, газового бензина) процесс прекращают или направляют поток в другой резервуар, содержащий новую порцию адсорбента. Жидкости удаляют с поверхности адсорбента обработкой перегретым паром, собирают и конденсируют.

При адсорбции на твердом слое выделяется 10—15% бутанов и 50—90% нефтяного бензина.

Транспортировка и использование

Рынком сбыта для большей части продукции нефтепромыслов являются нефтеперерабатывающие заводы. Как уже упоминалось, продукты движутся к местам нефтепереработки по трубопроводам. Часто удобно использовать нефть не только как переносчик для газоконденсата, но

и для нефтяного бензина и бутанов. Сырая нефть, в которую был закачан бутан и/или нефтяной бензин, называется *нефтью, содержащей летучие продукты.* Максимальное количество бутана, которое можно закачать в сырую нефть, иногда ограничивается допустимым давлением в нефтепроводе.

С пропаном и этаном работают отдельно от бутана и нефтяного бензина. Так как пропан является товарным продуктом, его часто отделяют на установке и отправляют в автоцистернах или по газопроводу. В то же время этан можно транспортировать фактически только по газопроводу из-за его давления паров, плотности и т.д. Иногда его отправляют отдельно, а в некоторых случаях смешивают с другими компонентами газового бензина. В последнем случае смесь нефтяного бензина и более легких продуктов отделяют от газа на установке газофракционирования, но дальше не разделяют, а отправляют в виде смеси, которая называется *смешанное сырье.* В конце концов, эту смесь разделяют на соответствующей установке, расположенной ближе к месту сбыта или в более удобном пункте перераспределения.

XXI
ЦЕННОСТЬ ТОПЛИВА - ЕГО ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ

Если Вам слишком жарко, уходите из кухни
Гарри С Трумэн

Многие экономические соображения, влияющие на производство различных нефтепродуктов, связаны с количеством теплоты, которое выделяется при их сжигании. Действительно, чтобы выбрать, какие именно потоки следует использовать как заводское топливо, нужно принимать во внимание рыночную цену этих нефтепродуктов, а также их теплотворную способность.

Теплосодержание

При сжигании углеводорода происходят два процесса — идет химическая реакция и выделяется теплота. Химическая реакция обычно представляет собой превращение углеводорода и кислорода в диоксид углерода и воду:

$$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O + \text{тепло},$$

$$2\ C_6H_6 + 15\ O_2 \rightarrow 12\ CO_2 + 6\ H_2O + \text{тепло}.$$

Количество теплоты, выделяющееся в процессе реакции, различно для разных углеводородов. В нефтеперерабатывающей промышленности количество теплоты обычно измеряют в Британских тепловых единицах (1 BTU = 1054,8 Дж = 252 кал).

Определение. Одна Британская тепловая единица равна количеству теплоты, которое требуется для нагревания одного фунта воды на 1°F.

В таблице приведены теплотворные способности некоторых товарных нефтепродуктов.

Продукт	Высшая теплотворная способность
Природный газ	1000—1050 BTU/фут.^{3}*
Этан	66 000 BTU/галлон **
Пропан	91 600 BTU/галлон
Бутан	13 300 BTU/галлон
Дистиллятное топливо	140 000 BTU/галлон
Топливо № 6 (2,5% серы)	153 000 BTU/галлон
Топливо № 6 (0,3% серы)	151 500 BTU/галлон

* 1 BTU/фут.^{3} = 37,27 кДж/м^3
** 1 BTU/галлон = 28,5 кДж/м^3

Существуют теплотворные способности двух типов. Так называемая высшая теплотворная способность показывает общее количество тепла, которое выделяется в результате химической реакции (теплота сгорания), а низшая теплотворная способность учитывает состояние воды, которая при этом образуется. Дело в том, что часть теплоты химической реакции расходуется на испарение воды. Кроме того, не все тепло можно использовать, так как оно проходит через печь и выходит в дымовую трубу. Как правило, чем тяжелее топливо, тем ниже отношение водорода к углероду в его составе, и тем меньше воды образуется при его сжигании. Эта ситуация находит отражение в величине теплового к.п.д., которое определяется как отношение полезной теплоты к общей теплотворной способности.

Продукт	Тепловой к.п.д.
Природный газ	84
Пропан	85
Дистиллятное топливо	88
Уголь	90

Номограмма сравнительной ценности топлив

Удобный способ сравнения ценности разных нефтепродуктов и их теплотворной способности показывает номограмма, изображенная на рисунке 21.1. Эта треугольная диаграмма появилась впервые в журнале *Oil & Gas* в 1972 г., а в 1977 г. и затем еще раз в 1980 г. она была модифицирована в сторону увеличения шкалы.

Чтобы понять, как пользоваться этой диаграммой, предположим, что нам нужно подобрать топливо, эквивалентное по цене природному газу по 2 дол. за 1 млн. BTU. Сначала обратимся к вертикальной шкале справа и найдем горизонтальную линию, которая пересекает ее в точке 2 дол. Затем будем двигаться по горизонтальной линии справа налево и отметим пересечения с вертикальными шкалами, соответствующими различным видам топлива. При этом мы получим: 13,2 цента/галлон для этана, 18,3 цента/галлон для пентана, 20,8 центов/галлон для бутана и т.д.

Точно так же цену любого топлива можно поставить в соответствие цене любого другого топлива, для чего нужно провести прямую линию из вершины слева через одну из вертикальных шкал до пересечения с другой шкалой (соответствующей другому топливу).

Например, если прямая, проведенная из вершины, пересекает шкалу, соответствующую высокосернистому жидкому топливу № 6, в точке 10 дол./бар., то можно видеть, что эквивалентными величинами являются бурый уголь по цене 34 дол./т, дистиллятное топливо по 22 цента/галлон, пропан по 14 центов/галлон и природный газ по 1,57 дол./млн. BTU.

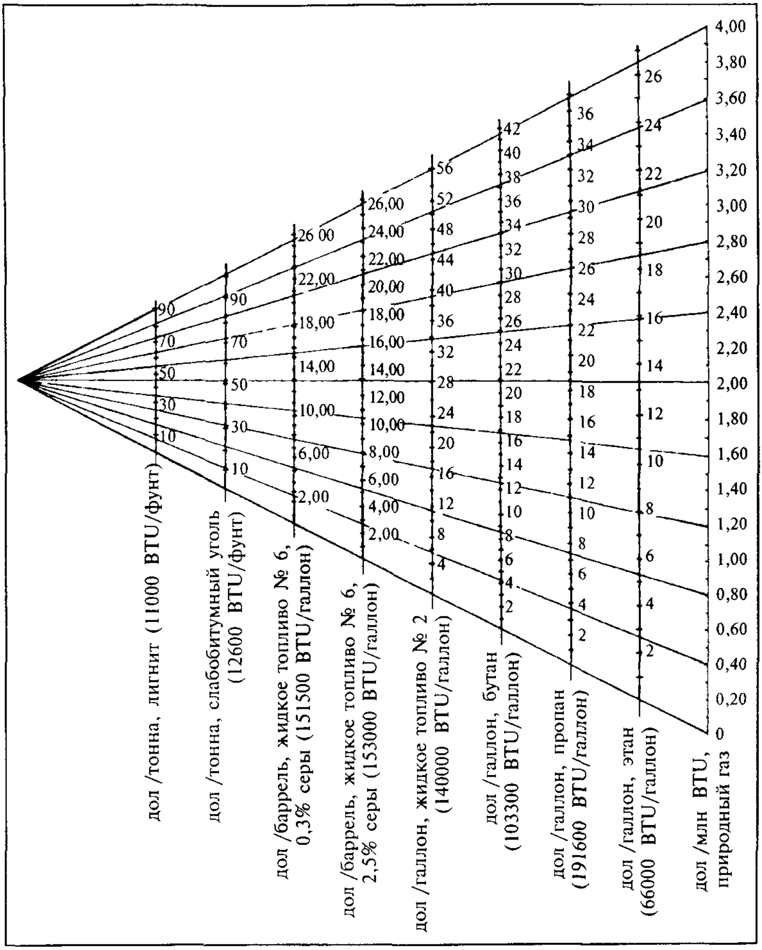


Рис. 21.1. Эквивалентные цены для некоторых видов углеводородного топлива.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ

И каков же ответ? ...А в чем тогда вопрос?
Гертруда Стайн. «Алиса Б. Токлас, Воспоминания»

ГЛАВА II

1. (а) Рассчитайте общие объемные доли в процентах и постройте график.
   (б) В Оклахомской малосернистой нефти нафты 9,7%, а тяжелая Калифорнийская нефть только начинает кипеть где-то между 125°C (260°F) и 160°C (315°F), поэтому она не содержит полной фракции нафты, а ее содержание только 4,2%.
2. Так как плотность *API* вычисляется по особой формуле, нельзя просто сложить два числа и разделить сумму пополам. Нужно превратить плотности *API* в относительные плотности, полученные величины сложить и разделить сумму на два, а затем снова превратить результат в плотность *API*:
   11° соответствует отн. плотности 0,9930
   50° соответствует 0.7796
   1,7726/2 = 0,8826,
   что соответствует 28,15°.

ГЛАВА III

1. а. Холодильник;
   б. Периодический, непрерывный;
   в. Барботажный колпачок;
   г. Барботажными колпачками, сливными стаканами;
   д. Точка выкипания ... с точкой начала кипения;
   е. Уменьшается;
   ж. Уменьшается, увеличивается.

2 Эту задачу можно решить несколькими способами Для упрощения Вы *можете* представить кривую разгонки набором прямых, показывающих зависимость границ кипения фракций от объемных процентов

Затем составьте общую кривую разгонки, рассчитав общий объем каждого погона из двух нефтей

	Объем
ТНП 45°C (113°F)	31,5
45—125°C (113—260°F)	25,8
125—160°C (260—315°F)	35,1
160—260°C (315—500°F)	21,5
260—400°C (500—750°F)	37,6
400—540°C (750—1000°F)	20,0
выше 540°C (1000°F)	28,5
	200,0

Следующий шаг можно сделать либо с помощью алгебры, либо изобразив кривую разгонки в виде графика Алгебраический метод включает следующие операции ТНП для фракции легкого прямогонного газойля 275°C (525°F) Значит, некоторая часть погона 260—400°C (500—750°F) попадает во фракцию реактивного топлива Какая именно? Обозначим ее через X Тогда

$$(525 - 500)/(750 - 500) = X/37{,}6,$$

$$X = 37{,}6$$

Это означает, что погон 525—750°F содержит

$$37{,}6 - 3{,}76 = 33{,}84 \text{ тыс бар /сут}$$

Нам требуется получить только 20 тыс бар /сут, начиная с 525°F Пусть Y конечная точка Тогда

$$(Y - 525)/(750 - 525) = 20/33{,}84,$$

$$Y = 658°F$$

ГЛАВА IV

1. а. Перегонки, крекинга;
   б. Ниже;
   в. Выше;
   г. Легкий вакуумный дистиллят, тяжелый вакуумный дистиллят, остаток вакуумной перегонки;
   д. Повысить, понизить.
2. а. Чтобы получить 35 тыс. бар./сут остатка вакуумной перегонки, надо начать с самой «тяжелой» части кривой перегонки и двигаться вверх. В задаче 2 главы III объем фракции «выше 1000°F» составлял 28,5 тыс. бар./сут. Все это вещество попадет в остаток. Если прибавить к этому погон 750—1000°F (20 млн. бар./сут), то потребности будут удовлетворены с избытком (нужно 35,0 — 28,5 = 6,5 тыс. бар./сут). Проведем расчет.

Пусть X — температура начала кипения остатка (которую можно назвать также температурой выкипания легкой фракции или температурой в вакуумной ректификационной колонне). Тогда

$$(1000 - X)/(1000 - 750) = 6,5/20,$$

$$\text{отсюда } X = 918,75°F.$$

б. Легкая фракция вакуумной перегонки образуется из погона 750—1000°F, ее границы кипения 800—918,75°F. Пусть Y — объем этой фракции.
Тогда

$$Y/20 = (918,75 - 800)/(1000 - 750),$$

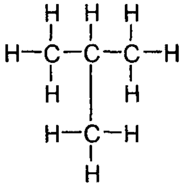
$$Y = 9,5 \text{ тыс. бар./сут.}$$

ГЛАВА V

1. Как бы Вы ни строили молекулу C_3H_8, все равно три атома углерода соединятся тем же самым образом: к

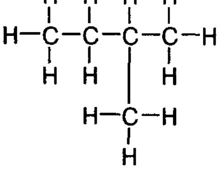
двум из них будет присоединено по три атома водорода и один атом углерода, а третий будет связан с двумя атомами углерода и двумя атомами водорода. Возможность нарисовать молекулу не линейной, а так, чтобы один из углеродных атомов находился под прямым углом к соседнему, не означает, что в действительности это какая-то другая молекула.

2. Для изобутана возможна только одна структура с ответвлением в центре цепочки из трех углеродных атомов.

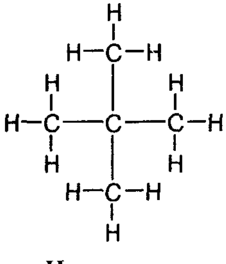


Изобутан

У нормального пентана есть два изомера. В молекуле изопентана один из атомов углерода присоединен к одному из двух внутренних атомов цепочки, состоящей из четырех атомов. К какому именно, не имеет значения. Эти два положения симметричны, что становится ясно, если перевернуть молекулу другой стороной. Второй изомер, неопентан, состоит из четырех атомов углерода, присоединенных к пятому атому.

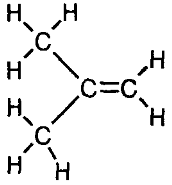


Изопентан

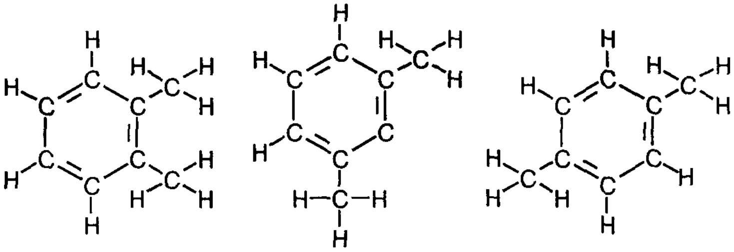


Неопентан

Изомер бутилена удобно изобразить косо. Теперь ясно, **что** он останется тем же, **как** бы Вы его ни поворачивали.

Изобутилен 

3. Парафины, олефины, нафтены и ароматика.
4. Три молекулы ксилола называются *пара-*, *мета-* и *орто-*ксилол и отличаются местом присоединения метильных радикалов.



*орто-*Ксилол *мета-*Ксилол *пара-*Ксилол

5. В молекуле толуола только один метильный радикал, и поэтому не имеет значения, к какому именно атому бензольного кольца он присоединен, так как кольцо симметрично.

ГЛАВА VI

1. а. Катализатор... углеводород;
   б. Кокс (или углерод)... воздух... CO... CO_2;
   в. Тяжелые прямогонные фракции... бензин;
   г. Атмосферной и вакуумной перегонки сырой нефти;
   д. Олефины;
   е. Рециркулирующий газойль... рециркулирует до уничтожения.
2. На основании вопроса о вакуумной перегонке: размер легкой фракции вакуумной перегонки (800—918,75°F) 9,5 тыс. бар./сут. Границами фракции тяжелого прямо-

гонного газойля будут точка выкипания легкого прямогонного газойля 658°F (эта величина была найдена в задаче к главе III) и точка начала кипения прямогонного остатка 800°F. Противную работу по вычислению объема этого погона (658—800°F) нужно проделать следующим образом.

Объем фракции 500—750°F составляет 37,6 (задача из гл. III).

Объем фракции 500—525°F составляет 3,76 (задача из гл. III).

Объем фракции 525—658°F составляет 20,0 (задача из гл. III).

Поэтому объем фракции 658—750°F равен 37,6 - 20 - 3,76 = 13,84.

Далее, объем фракции 750—1000°F равен 20,0 (задача из гл. III), а фракции 800—1000°F равен 16,0 (задача из гл. IV).

Таким образом, мы находим:

объем фракции 750—800°F составляет 4,0.

Наконец, объем прямогонного тяжелого газойля (658—800°F) равен

13,84 + 4,0 = 17,84.

Выход легкого крекинг-газойля составляет 12%; сырьем каталитического крекинга является тяжелый прямогонный газойль и легкая фракция вакуумной перегонки, значит, объем легкого крекинг-газойля равен

0,12 x (17,84 + 9,5) = 3,28 тыс. бар./сут.

3. (1) Понизить точку начала кипения или (2) повысить точку выкипания легкого крекинг-газойля; (3) увеличить количество сырья, поступающего на установку каталитического крекинга, за счет увеличения скорос-

ти подачи сырья в ректификационную колонну для сырой нефти или (4) за счет изменения границ тяжелого прямогонного газойля и легкой фракции вакуумной перегонки; (5) увеличить объем рециркулята за счет понижения точки выкипания тяжелого крекинг-газойля; (6) изменить режим работы реактора каталитического крекинга или (7) регенератора, что изменит выходы продуктов крекинга.

ГЛАВА VII

1. а. Насыщенного газа... крекинг-газа;
   б. Тощее масло... жирное масло;
   в. Губчатое масло.
2. Метан — топливо для нефтеперерабатывающего завода;
   этан — топливо для нефтеперерабатывающего завода или химическое сырье;
   пропан — товарное топливо или химическое сырье;
   н-Бутан — компаундирование автомобильного бензина;
   изобутан — сырье для алкилирования;
   пропилен — алкилирование;
   бутилен — алкилирование;
   этилен — топливо для нефтеперерабатывающего завода или химическое сырье;
   водород — гидроочистка.
3. Один из н-бутиленов и изобутилен кипят при более низкой температуре, чем н-бутан, а два других нормальных бутилена кипят при более высокой температуре. Таким образом бутилены отделяются друг от друга и от н-бутана.

   Диаграмма 1 показывает устройство ректификационной колонны, пригодной для этой цели. Это только один из вариантов, возможно несколько других. Важно понимать, какие вещества оказываются верхними фракциями, а какие нет.
4. Диаграмма 2.

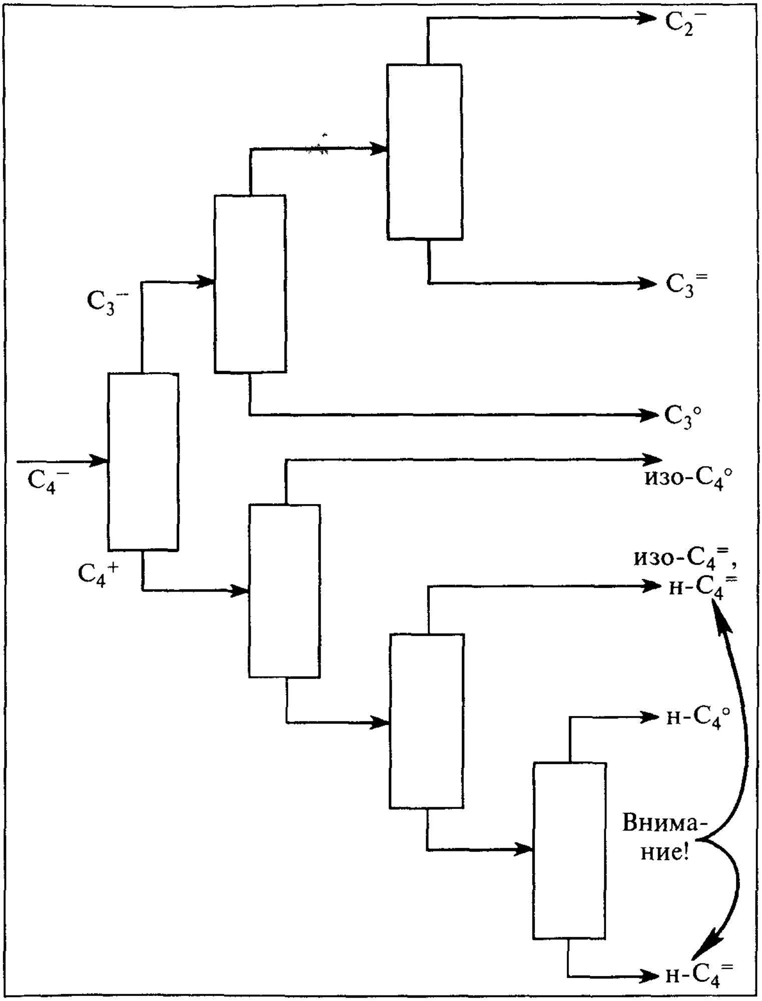


Диаграмма 1. Ректификационная колонна для разделения газов крекинга.

ГЛАВА VIII

1. а. Крекингу;
   б. Серная кислота либо фтористоводородная кислота;

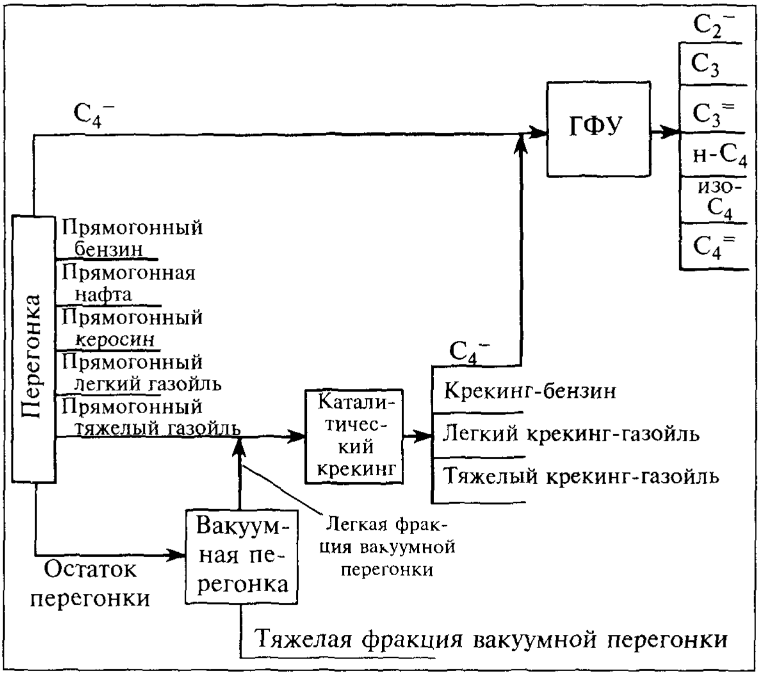


Диаграмма 2. Перегонка сырой нефти, вакуумная перегонка, каталитический крекинг и газофракционирование

в. Холодильный аппарат, реактор, узел отделения кислоты, узел щелочной промывки и ректификационные колонны;

г. Изогептана и изооктана;

д. Октанового числа ... давления насыщенного пара ... компонент бензина

2. Количество изо-C_4 для C_3 равно

$$3000 \times 0{,}25 \times 1{,}6 = 1200 \text{ бар/сут},$$

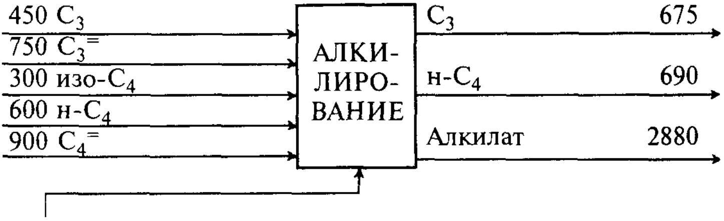
а для C_4

$$3000 \times 0{,}30 \times 1{,}2 = 1080 \text{ бар/сут},$$
$$\text{всего } 1080 + 1200 = 2280 \text{ бар/сут}$$

Теперь нужно вычесть изобутан (300 бар./сут), который уже присутствует в сырье.

Ответ 1980 бар /сут

Материальный баланс



1980 бар /сут изо-C_4 с ГФУ насыщенного газа

Выходы

$C°_3$ (3000 × 0,15) + (3000 x 0,25 x 0,3)= 675 бар /сут

$C°_4$ (3000 × 0,20) + (3000 × 0,30 x 0,1)= 690 бар /сут

Алкилат (3000 x 0,25 x 1,8) + (3000 x 0,30 × 1,7) =

= 2880 бар /сут

Сырье 4980 бар /сут

Продукт 4245 бар /сут

ГЛАВА IX

1 а Октанового числа;

б Платина,

в Ароматики,

г Водород,

д Метан, этан, пропан и бутаны;

е Водородом,

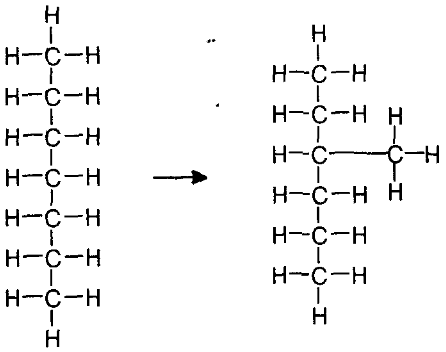
ж Выхода октанового числа углеводородные газы (C_4^-)

2 Выходы продуктов рассчитываются следующим образом

Из графика	ОЧ 91	ОЧ 95	ОЧ 100
Выход риформата, об %	88,0	84,7	75,0
Выход газов C_4^-, об %	8,7	10,4	25,2
Цена риформата, центов за галлон	100,0	104,0	109,0
Цена газов C_4 , центов за галлон	50,0	50,0	50,0
Общая цена риформата	8800,0	8800,8	8175,0
Общая цена C_4^-	435,0	525,0	1260,0
ВСЕГО	9235,0	9333,8	9435,0

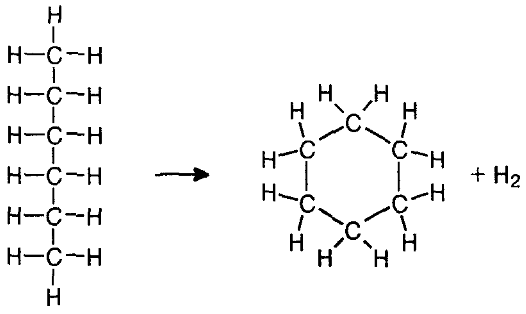
Можно видеть, что при повышении октанового числа риформата общая стоимость продукции повышается, хотя и незначительно, несмотря на падение его выхода. Таким образом, есть смысл устанавливать более жесткий режим.

3. Превращение парафинов в изопарафины



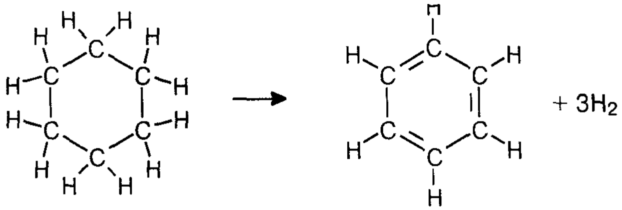
н-Гептан Изогептан

Превращение парафинов в нафтены



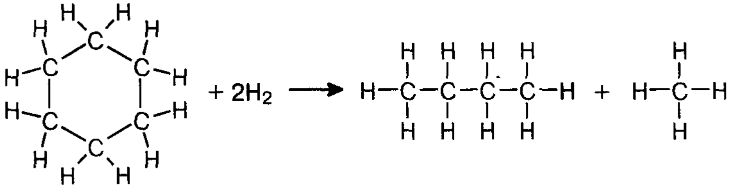
н-Гексан Циклогексан

Превращение нафтенов в ароматику



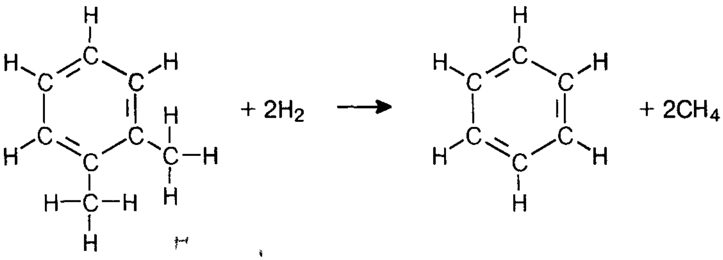
Циклогексан Бензол

Крекинг нафтенов с образованием бутанов и более легких продуктов



Циклогексан Бутан Метан

Отрыв боковых цепей от ароматики



Ксилол Бензол Метан

4. Платина плюс риформинг дает платформинг.
5. Диаграмма 3.

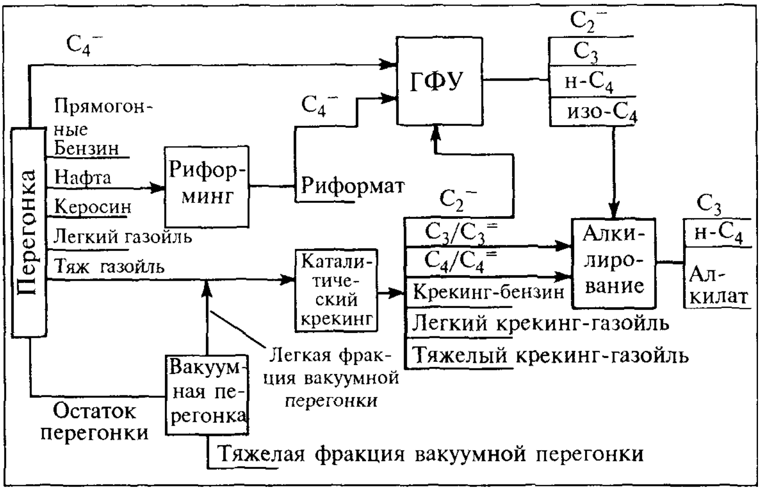


Диаграмма 3. Схема переработки нефти, включающая каталитический риформинг.

ГЛАВА X

1 а Катализатор;
б. Кокса и остатка;
в. Охлаждают потоком рециркулята;
г. Нагревают, пока оно не закоксуется;
д. Низкое;
е. Губчатый и игольчатый кокс;
ж. Крекинг-газа... олефины;
з. Печь, ректификационная колонна и реактор... барабан.

2. Выход кокса составляет:

$$(35000 \times 350 \text{ x } 0{,}30)/2000 = 1837{,}5 \text{ тонн в сутки}$$

3. Диаграмма 4.

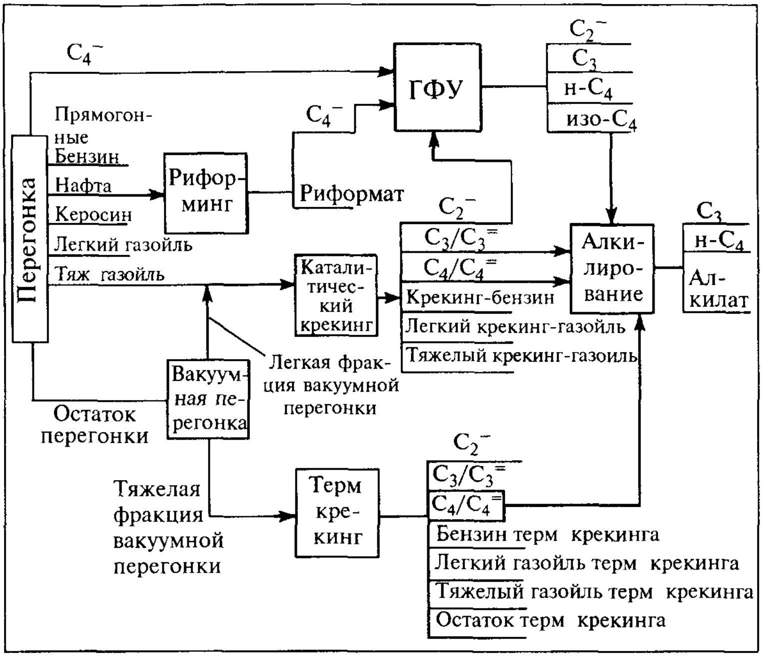


Диаграмма 4. Дополнение схемы переработки нефти установкой термического крекинга.

ГЛАВА XI

1.

	Гидрокрекинг	Каталитический крекинг	Термический крекинг
Сырье	Газойль	Тяжелый прямогонный газойль	Тяжелый газойль кат крекинга, остаток вакуумной перегонки
Движущая сила процесса	Катализатор, водород	Катализатор	Нагревание
Продукты	Парафины, продукты	Нафтены, олефины, ароматика	Парафины, нафтены, ароматика, олефины

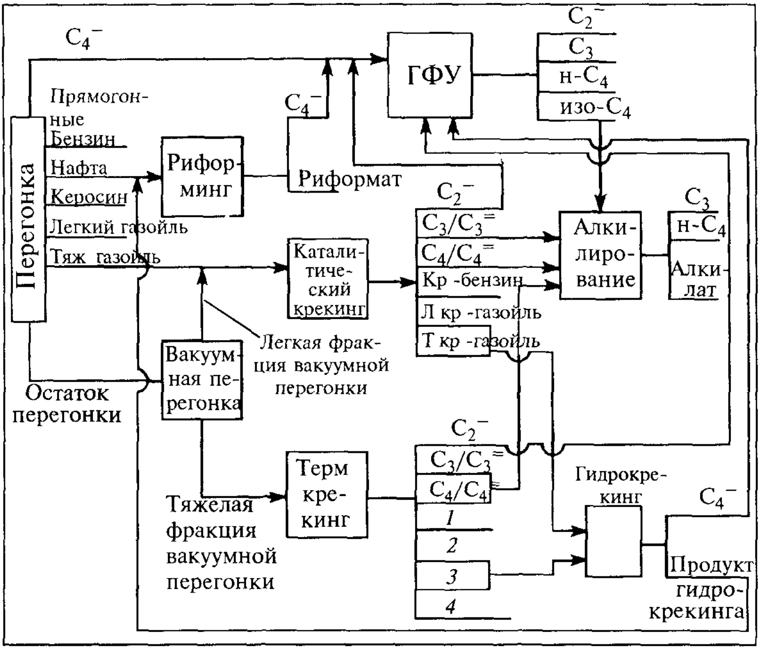


Диаграмма 5. Технологическая схема переработки нефти, дополненная установкой гидрокрекинга.
1 — бензин терм. крекинга;
2 — легкий газойль терм крекинга;
3 — тяжелый газойль терм. крекинга;
4 — остаток терм. крекинга.

2. Газойль каталитического крекинга является хорошим сырьем для гидрокрекинга, а продукт гидрокрекинга является хорошим сырьем для риформинга.
3. Диаграмма 5.

ГЛАВА XII

1. *Давление насыщенных паров* — это давление над жидкостью, которое необходимо, чтобы жидкость не испарялась.

ДПР означает давление насыщенных паров по Рейду. Это численный результат измерения этой величины методом Рейда.

Рабочий ход — это движение поршня вниз после воспламенения топлива.

Паровая пробка — это явление, при котором бензонасос подает недостаточное количество бензина, так как не может перекачивать парожидкие смеси.

Компонент, увеличивающий давление насыщенного пара, — это углеводород (обычно н-бутан), который используется, чтобы сделать этот показатель бензина приемлемым.

Детонация — это воспламенение бензина в цилиндре раньше времени во время хода сжатия.

Степень сжатия — это отношение объема цилиндра в нижней точке хода поршня к объему в верхней точке.

ИОЧ и МОЯ — это октановые числа бензина, измеренные в условиях, моделирующих низкие нагрузки при движении (измерение исследовательским методом) и высокие нагрузки (измерение моторным методом) соответственно.

Этилированный бензин — это бензин, в который добавлен тетраэтилсвинец (или тетраметилсвинец) для повышения октанового числа.

Повышение октанового числа — это реакция бензина на добавление тетраэтилсвинца, определяемая измерением МОЧ или ИОЧ.

2.

	Объем (бар.)	ДПР	ИОЧ—0,0	ИОЧ—3,17
Прямогонный бензин	2 730	11,1	66,4	83,5
Риформат	2 490	2,8	94,0	100,8
Тяжелый продукт гидрокрекинга	6 100	1,7	79,0	92,2
Крекинг-бензин	3 600	4,4	92,3	95,8
Всего	14 920	4,25		
н-Бутан	X	52,0	93,0	102,5

$$14290 \times 4{,}25 + 52{,}0\ X = 12{,}5\ (14290 + X)$$
$$X = 3116$$

Смесь, включая бутан	18 036	12,5	84,2	94,6

Отложив числа 84,2 и 94,6 на диаграмме, показывающей зависимость октанового числа от содержания ТЭС (диаграмма 6), мы получим необходимое количество ТЭС, равное 4,8 г/галлон, что превышает максимально допустимое количество, согласно нормам по защите окружающей среды (3,17 г/галлон).

Если тяжелый продукт гидрокрекинга сначала направить на риформинг, то вместо низкооктанового компонента бензина мы получим высокооктановый компонент. Принимая выход равным 85%, получим, что общий объем риформата составит 7 675.

	Объем (бар.)	ДПР	ИОЧ—0,0	ИОЧ—3,17
Прямогонный бензин	2 730	11,1	66,4	83,5
Риформат	7 675	2,8	94,0	100,8
Крекинг-бензин	3 600	4,4	92,3	95,8
Всего	14 005	4,83		
н-Бутан	X	52,0	93,0	102,5

$$14005 \times 4{,}83 + 52{,}0\ X = 12{,}5\ (14005 + X)$$
$$X = 2719$$

Смесь, включая бутан	16 724	12,5	89,0	97,2

Для такого варианта смеси требуется только 2,2 грамма ТЭС на галлон (по диаграмме 6), а это ниже максимально допустимой концентрации.

ГЛАВА XV

	Гидроочистка	Экстракция ДЭА	Производство по Клауссу	Конверсия метана с водяным паром
H_2S	П	С, П	С, В	—
S	—	—	П	—
CO	—	—	—	В
CO_2	—	—	—	В
CH_4	—	—	—	С, П
H_2	С	—	—	П
O_2	—	—	С	—
SO_2	—	—	В, П	—

П — продукт, С — сырье, В — внутренний поток.

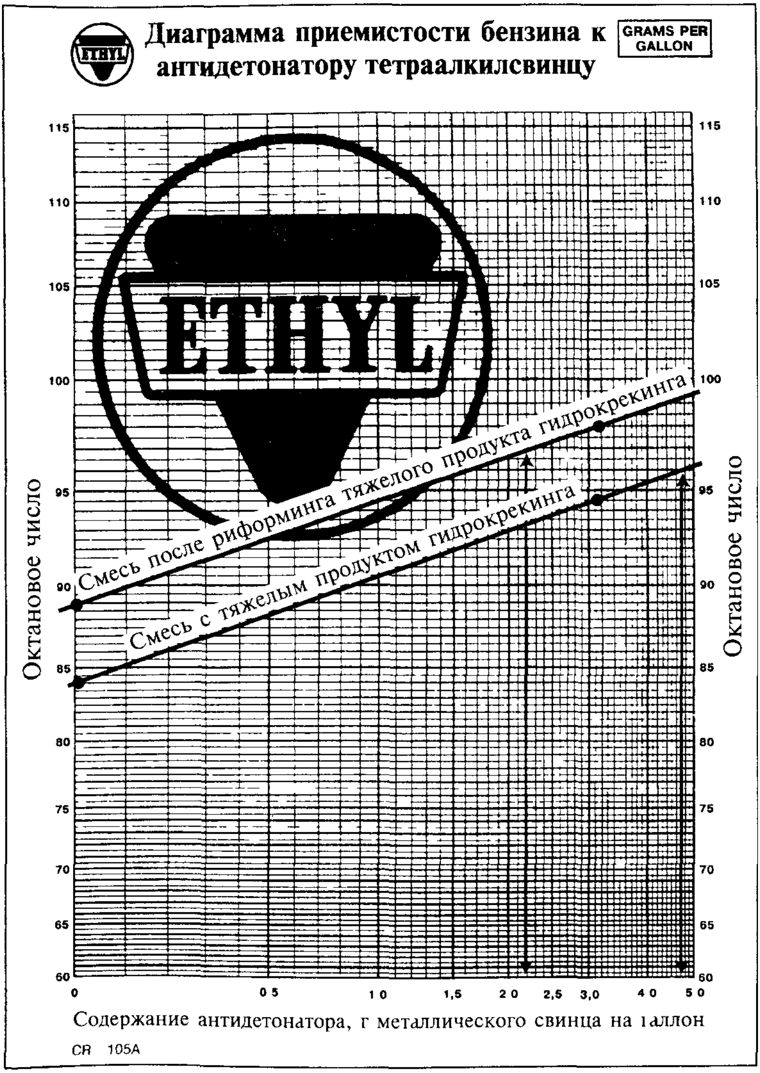


Диаграмма 6. Диаграммы повышения октанового числа.

ГЛАВА XVIII

1. Этан: 1 X x 10^9/(0,77 x 3,2 x 42 x 365) =
   = 26 тыс. бар./сут.

   Пропан: 50 тыс. бар./сут.

   Нафта: 44 тыс. бар./сут.

   Газойль: 50 тыс. бар./сут.
2. Пусть X — количество сырья (смеси 70/30) в бар./сут. Чтобы получить 500 млн. фунтов этилена, количество сырья должно быть следующим.

   Рассчитаем средневесовой выход этилена из этана и пропана. Выход этилена из этана равен произведению X на процентное содержание этана, на плотность этана (в фунтах на галлон), на выход этилена из этана, на 42 (количество галлонов в барреле) и на 365 (число дней в году). Затем надо проделать аналогичные действия, чтобы узнать выход этилена из пропана:

Из этана	(X × 0,7 × 3,2 × 0,77 × 42 × 365) +
Из пропана	+ (X × 0,30 × 4,24 × 0,40 × 42 × 365) =
Этилен	= 500 × 10^6

Отсюда X = 14,6 тыс. бар./сут.

Теперь рассчитаем количество произведенного пропилена

Из этана	(14,6 × 0,7 × 3,2 × 42 × 365 × 0,1) +
Из пропана	+ (14,6 × 0,3 × 4,24 × 42 × 365 × 0,18) =
Пропилен	= 56,5 × 10^4

Чтобы узнать, сколько этана и пропана следует подвергнуть крекингу, чтобы производить 500 млн. фунтов этилена, но при этом только 20 млн. фунтов пропилена, надо составить систему уравнений.

Пусть X — количество этана в сырье, бар./сут.

Y — количество пропана в сырье, бар./сут.

Этилен:

$500 X \times 10^6 =$

Из этана $= (Y \text{ x } 3{,}2 \text{ x } 42 \text{ x } 365 \text{ x } 0{,}77) +$

Из пропана $+ (Z \text{ x } 4{,}24 \text{ x } 42 \text{ x } 365 \text{ x } 0{,}40)$

Пропилен:

$20 X\text{x } 10^4 =$

Из этана $= (Y \text{ x } 3{,}2 \text{ x } 42 \text{ x } 365 \text{ x } 0{,}01) +$

Из пропана $+ (Z \times 4{,}24 \text{ x } 42 \text{ x } 365 \text{ x } 0{,}18)$

$$500 X \times Ю^6 = 37773 Y + 26000 Z$$
$$20 X\text{x } ю^4 = 490 Y + 11700 Z$$

Y = 12,4 тыс. бар./сут. этана и

Z = 1,2 тыс. бар./сут. пропана

Всего 13,6 тыс. бар./сут. смеси этана **и** пропана 91/9.

Предметный указатель

Есть люди, которые делают вид, что изучили книгу, всего лишь просмотрев предметный указатель, хотя это то же самое, как если бы путешественник принялся описывать внутренний вид дворца, постояв перед его входом

Джонатан Свифт «Техника стимуляции ума»

Курсивом выделены страницы, где значение термина объясняется

Абсорбер (absorber) 68, *70 сл*
Абсорбция (absorption) 68, *70 сл*, 193
Автомобильный бензин *См* бензин
Адсорбция (adsorption) 193
Азот (nitrogen) 48, 153
Алкилат (alkylate) *80 и сл*
Алкилирование (alkylation) 62, 74, *80 и сл*, 108, 161
Ароматика (aromatics) *53 и сл*, 57, 89 сл, 96, 139, 165 и сл
Асфальтен (asphaltene) *143 сл*
Барботажный колпачок (bubble cap) *31 и сл*, 35
Бензин (gasoline) 19, 22, 61, 62, 74, 88, 101, 107, 113 сл, 117 сл, 171
  крекинг-бензин (cat cracked gasoline) 61 сл, 65, 116
  пиролизный (pyrolysis) 155
  прямогонный (straight run) 38, 56, 116
  с установки гидрокрекинга (hydrocracked) 117 сл
  с установки коксования (coker) 102, 117 сл
Бензол (benzene) *53,* 96, 165
Битум (asphalt) 46, *143 сл*
Боковые отводы (side draws) 33
Британская термическая единица (British Thermal Unit, BTU) *196 и сл*
Бутадиен (butadiene) 174
Бутана изомеризация (butane isomerization) 119, *161— 163 сл* *См также* изомеризация бутана
Бутаны (butanes) 18, *50,* 62, 69, 74, 81 сл, 161, 162, 164, 171
Бутилен (butylene) 53, 62, 69, 75, 81 сл, 171
трет-Бутиловый спирт *См* ТБС
Вакуумная перегонка (vacuum flashing) 41 сл, *44 сл* 57, 70, 98, 144
Валентность (valence) 49 сл, 52
Верхний погон (light ends) 38, 62
Висбрекинг (visbreaking) 104
Вода (water) 16, 131, 147
Водород (hydrogen) 48, 52, 57, 62, 69, 75 сл, 107 сл, 152, 155сл
Водородный концентрат (hydrogen concentrate) 76
Время пребывания в реакторе (residence time) 85
Вязкость (viscosity) 149
Газовый бензин (natural gas liquids) *191 сл*
Газойль (gas oil) 19 сл, 62, 103, 107, 111, 140, 170 сл
  прямогонный (straight run) 57
  с установки коксования (coker) 103, 111
Газоконденсат (condensate) *191 сл*
Гидрирование (hydrogenation) 109

Гидрокрекинг (hydrocracking) 75, *107 сл*, 134 156, 161
Гидроочистка (hydrotreating) 38, 76, *152 сл*
Глубокое охлаждение (cryogenic) 193
Границы кипения См температура кипения
фракций (cut points) 19, 35 сл , 62
Губчатое масло (sponge oil) 68, *72*
ГФУ (gas plant) 62, *68 сл*, 93, 193
Давление паров по Рейду (Reid vapor pressure) *115 сл*
Детонация (knocking) *119 сл*
Диен (diolefin) 155, 174
Дизельное топливо (diesel fuel) *138 сл*
Дизельный двигатель (diesel) *137 сл*
ДИОКСИД серы (sulfur dioxide) 158
ДИОКСИД углерода (carbon dioxide) 59 сл , 157, 196
Дистиллятное топливо (distillate fuel) 62, *137 сл*
Дистиллятный раствор битума (cutbacks) 144, *146 сл*
БГ (RC) 147
СГ (МС) 147
Диэтаноламин (diethanolamine) 158
ДПР *См* давление паров по Рейду, RVP
ДЭА *См* диэтаноламин
Едкий натр (caustic soda) 83
Жирное масло (fat oil) *68 сл*
Изобутан (isobutane) 51, 62, 71, 72, 74, 81 сл , 85, 111, 119, *161 сл*
Изомеризация (isomerization) 161 сл
Изомеризация бутана (butane isomerization) *161,* 162, 164
Изопарафин (lsoparaffin) 51
Изопентан (isopentane) 51
ИОЧ *См* октановое число по исследовательскому методу
Катализатор (catalyst) *56 и сл*, 82, 88 сл , 108, 153
Каталитический риформинг (cat reforming) *89 сл* , 111, 112, 134
Керосин (kerosene) 19, 20, 21, 38, 111, 142, 154, 167
Кислород (oxygen) 48, 146
Кислородсодержащие добавки (oxygenates) *128,* 132
Клаусса установка (Claus unit) *159 сл*
Кокс (coke) 57, 58, 100 сл , 104, 107
губчатый (sponge) 104
игольчатый (needle) 104
Коксование (coking) *100 сл*
Коксовый барабан (coke drum) 101
Компаундирование бензина (gasoline blending) *113 сл*
Конверсия метана с водяным паром (steam methane reforming) 76, *156 сл*
Концентрат ароматики (aromatics concentrate) *168*
Крекинг (cracking) 27, 41, 170
каталитический (cat *56 сл* , 107, 152
термический (thermal) *98 сл*
Крекинг-газойль (cat cracked gas oil) 111
Кривая разгонки (distillation curve) *16 сл* , 25, 28 сл , 41
Ксилол (xylene) 54, 96, 165
Кувшины (jugs) 77, 78
Легкая фракция вакуумной перегонки (flasher tops) *45 сл ,* 57
Максимальная высота некоптящего пламени (smoke point) 755, 165
Металлы (metals) 153
Метан (methane) *49,* 55, 58, 68 сл , 76, 156
Метана конверсия с водяным паром *См* конверсия метана с водяным паром
Метанирование (methanation)157
Метанол (methanol) *99 сл*

Метил-*трет*-бутиловый эфир *См* МТБЭ
МОЧ *См* октановое число по моторному методу
МТБЭ (MTBE) *132*
Насыщенные соединения (saturates) 68
Нафта (naphtha) 19, 20, 30, 36, 37, 38, 70, 89 сл, 157, 170
Нафтены (naphtenes) *51,* 55, 57, 89, 153
Нефтяной бензин (natural gasoline) *191 сл*
Обессеривание (desulfurization) 150, 154
Октановое число (octane number) 85, 88, 95, 96, 113, 119 *сл*
Октановое число по исследовательскому методу (research octane number) *123 сл,* 163
Октановое число по моторному методу (motor octane number) *123 сл*
Олефин (olefin) *52 сл,* 57, 62, 69, 81, 85, 153, 170 сл
Орошение (reflux) *33 сл,* 69
Остаток вакуумной перегонки (flasher bottoms) *46 сл,* 99, 144
Остаточное топливо (residual fuel) 61, 100, 105, 143, *148 сл*
Остаточный газ (tail gas) 159
Ответвление (branch) 50
Парафин (paraffins) *50,* 53, 55, 75, 89 сл, 166
Паровая пробка (vapor lock) 116
Пек (pitch) 99, 105, 148, 173
Пенетрация (penetration) *145 сл*
Пентан (pentane) 50, 123, 117 сл
Перегонка (distilling) *27 сл,* 41, 45
Перегонный куб (batch still) 27, 28
Печное топливо (furnace oil) *140 сл*
Печь (furnace) 30, 173
Платина (platinum) 92, 162
Плотность (gravities) *21 сл,* 37, 47, 55, 64
  API 22
  относительная (specific) 22
Повторное испарение (reboil) *33 сл,* 69
Полость (cavern) 77
Предшественник (precursor) 111
Природный газ (natural gas) *192 сл*
Пропан (propane) *50,* 62, 68, 69, 74 сл, 170 сл, 193, 194
Пропилен (propylene) *53,* 62, 69, 75, 80 сл, 171
Простая переработка нефти (simple) 176 сл
Прямогонный остаток (residue) 19, 44, 45, 58, 98 сл, 148
Разбавитель (cutter stock) 105, 149
Разделительный абсорбер (rectified absorber) 68, *70 сл*
Рафинат (raffinate) *166 сл,* 172
Рафинат бензола *См* рафинат
Реактивное топливо (jet fuel) 112, *154*
Реактор (reactor) 58, 65, 82 сл, 92 сл, 99, 101, 108 сл, 154
Реакционная секция (reaction section) 100
Регенерация катализатора (regeneration) 58, *59 сл,* 94
Рейд (Reid) 115
Ректификационная колонна (distilling column, fractionator) 29 сл, 58, 60 сл, 83, 102, НО, 162, 164
Рециркулирующий газойль (cycle oil) 61 сл, 100
Риформат (reformate) *93,* 117 сл
Сантистокс (centistokes) 149
Секция разгонки (flasher chamber) 100
Сера (sulfur) 23, 48, 149, 158 сл
Серная кислота (sulfuric acid) 82 сл
Сероводород (hydrogen sulfide) 153, *158 сл*

Сжиженный нефтяной газ (LPG) *74,* 84, 140
Сливной стакан (downcomer) 32, 33
Сложная переработка нефти (complex) 176 сл
Смешанное сырье (raw make) 195
Соляная линза (salt dome) 77, 78
Степень сжатия (compression ratio) *120 сл*
Сырая нефть (crude oil) *15 сл* , 41, 56, 135, 152, 176 сл , 191
высокосернистая 23
малосернистая (sweet) 23
сернистая (sour) 23
Тарелки (trays) 31, 35
ТБС (ТВА) 131 сл
ТВ *См* точка выкипания
Температура вспышки (flash point) *141,* 150
Температура кипения (boiling temperature) 15, 19 сл , 41, 55, 69
Температура потери текучести (pour point) *141*
Температура размягчения (softening point) *145*
Термический крекинг *См* крекинг, термический
Тетраэтилсвинец (tetraethyl lead) 125 сл
ТИП *См* точка начала кипения
Толуол (toluene) *54,* 96, 165
Топливная система завода (refinery fuel system) 75, 84, 158, 171
Точка выкипания (end point) 35
Точка кипения *См* температура кипения
Точка начала кипения (initial boiling point) 35
Тощее масло (lean oil) 68, *70 сл* , 193
трет-Бутиловый спирт *См* ТБС
Углерод (carbon) 48, 54, 57, 94, 143
Факел (flare) 76
Фракция (fraction) *18 сл*
Фтористоводородная кислота (hydrofluoric acid) 82
Хвосты (tail ends) *35 сл* , 69
Химическая связь (bonds) *49 сл* , 52
Холодильник (condenser) 27
Холодильный аппарат (chiller) 82 сл
Цетановое число (cetane number) *138 сл*
Циклогексан (cyclohexane) 52
Циклопентан (cyclopentane) 52
Цилиндр (cylinder) 113 сл
Эделану (Edelaneau) 165
Экстракт (extract) 167
Эмульсия (emulsion) 147
Этан (ethane) *50,* 55, 62, 71, 75, 171 сл , 193
Этанол (ethanol) 131
Этилен (ethylene) *53,* 62, 69, 75, 170 сл
Эффективные границы кипения фракций (effective cut points) 36

lib-ecolog.narod.ru
Библиотека
инженера-эколога
http://vkontakte.ru/club994894

Издательство «Олимп—Бизнес»
119071, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 13/2, 15-й этаж.
Отдел продаж: тел /факс (095) 958-47-08, 795-39-96
Информация: тел /факс (095) 952-85-99, 952-83-99, 795-39-95
Интернет-магазин: http \\www olbuss ru
e-mail: sales@olbuss ru, olbuss@ropnet ru

Как приобрести наши книги

г. Москва. Издательство «Олимп—Бизнес»,
а также центральные и специализированные книжные магазины

г. Санкт-Петербург. ООО «Петербург-Экспресс», тел (812) 326-59-62, e-mail books@pe spb ru

г. Архангельск. «Пресс-С», тел (8182) 654-426, e-mail bookclub@atnet ru

г. Екатеринбург. ООО «Урал-Пресс», тел (3432) 756-274, 758-439, 758-071, e-mail uralpress@dialup mplik ru

г. Казань. ООО «ДОМО Техника», (8432) 387-564, e-mail knigi@domo ru

г. Нижний Новгород. ЗАО «Деловая книга НН», тел (8312) 192-250; **Издательство «ДЕКОМ», книжный магазин «Дирижабль»,** тел (8312) 340-305

г. Новосибирск. ООО «Топ-Книга», тел (3832) 361-026

г. Омск. ООО «Веда», тел (3812) 231-384, 307-386, e-mail vidanta@omsk ru

г. Самара. ООО «Киви», тел (8462) 429-628, 429-629, e-mail chaccone@chaccone ru

Украина, г. Киев. ООО «Эльга», тел 10 38 (044) 216-28-29, e-mail elga@svitonline com

Украина, г. Харьков. «ЧП Караев», тел 10 38(0572) 163-570, 10 38(0572)437-013

Уильям Л. Леффлер
Переработка нефти

Редактор *Я Рудерман*
Корректор *М Полозникова*
Компьютерная верстка *Д Мацкявичюс*
Обложка *К Быков*
Рисунок *Дуглас Смит*

Подписано в печать 07 02 2004
Формат 84 х 108 1/32 Бумага офсетная № 1
Гарнитура «Таймс» Печать офсетная
Печ л 7,0 Уч -изд л 10,68 Заказ № 480

Издательство «Олимп—Бизнес»
119071, Москва, ул Орджоникидзе, д 13/2, 15-й этаж

ОАО «Типография „Новости"»
105005, Москва, ул Ф Энгельса, 46